N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 7637

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ES SCIENCES PHYSIQUE

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VI

par

Monique TARDY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

Sujet de la Thèse : Etude de la décomposition thermique de sels doubles hydratés.
Etude structurale de $K Cu_2 (OH)(SO_4)_2 , H_2 O$

Soutenue le 10 novembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM. LAFFITTE — Président
LEFEBVRE, ETIENNE, PANNETIER — Examinateurs
CAQUOT — Membre Invité

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 7637

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ES SCIENCES PHYSIQUE

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VI

par

Monique TARDY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

Sujet de la Thèse : Etude de la décomposition thermique de sels doubles hydratés.

Etude structurale de $K\,Cu_2(OH)(SO_4)_2,H_2O$

Soutenue le 10 novembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM. LAFFITTE — Président

LEFEBVRE, ETIENNE, PANNETIER — Examinateurs

CAQUOT — Membre Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Cette thèse a été effectuée dans le Laboratoire de Cinétique Chimique de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur PANNETIER. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son Equipe de Recherches.

Monsieur le Professeur LAFFITTE, Monsieur le Professeur LEFEBVRE, Monsieur ETIENNE m'ont fait l'honneur de bien vouloir faire partie du jury chargé d'examiner cette thèse : je les prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma très vive gratitude.

J'adresse à Monsieur CAQUOT, mes remerciements les plus sincères et les plus respectueux pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je tiens d'autre part à remercier Monsieur BREGEAULT pour les précieux conseils qu'il m'a toujours prodigués et les encouragements amicaux dont il a fait preuve à mon égard.

Je ne saurais oublier mes camarades de Laboratoire, le personnel technique pour leur précieuse coopération et plus particulièrement Monsieur LAVERGNE, qui s'est chargé de la microscopie électronique.

Puissent tous mes collègues de Chimie PC.1 trouver ici l'expression de mon amicale sympathie.

Je remercie enfin l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et tout spécialement son Directeur, Monsieur VILAINE, pour leur aide dans l'édition de cet ouvrage.

S O M M A I R E

pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES 3

A/ - Thermogravimétrie (TG) 3

B/ - Analyse thermique différentielle (ATD) 7

C/ - Couplage ATD - chromatographie en phase gazeuse 11

D/ - Etude radiocristallographique 12

E/ - Examen des échantillons par spectrométrie infrarouge 13

F/ - Examen par microscopie électronique 14

CHAPITRE II. ETUDE DE QUELQUES PROCESSUS DE DECOMPOSITION THERMIQUE DE SULFATES DOUBLES HYDRATES 15

A. ETUDE COMPARATIVE DES DECOMPOSITIONS THERMIQUES DE $K_2Co(SO_4)_2, 6H_2O$ et de $K_2Zn(SO_4)_2, 6H_2O$ 17

I - Exposé bibliographique 17

II - Préparation des produits étudiés 18

III - Résultats expérimentaux

III.1 $K_2Co(SO_4)_2, 6H_2O$ 19

III.2 $K_2Zn(SO_4)_2, 6H_2O$ 26

IV - Discussion et conclusion 33

B. DECOMPOSITION DE $K_2Cu(SO_4)_2, 6H_2O$ ET DE $Rb_2Cu(SO_4)_2, 6H_2O$ 35

I - Introduction 35

II - Données bibliographiques 35

III - Préparation et caractérisation des hexahydrates 37

IV - Etude de la déshydratation

IV.1 $K_2Cu(SO_4)_2, 6H_2O$ 43

IV.2 $Rb_2Cu(SO_4)_2, 6H_2O$ 47

V - Préparation et étude cristallographique de $K_2Cu(SO_4)_2, 2H_2O$ 49
VI - Conclusion 55

C. DECOMPOSITION DE $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3, 2H_2O$ ET DE $Cs_2Cu(SO_4)_2, 6H_2O$ 56

I - Introduction 56
II - Préparation et étude cristallographique de $Cs_2Cu(SO_4)_2, 6H_2O$ 57
III - Sur l'existence et la caractérisation d'un nouveau composé formulé $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3, 2H_2O$ 58
III.1 Préparation 58
III.2 Analyse chimique 61
III.3 Caractérisation cristallographique 62
III.4 Identification par spectrométrie infrarouge 67
IV - Décomposition thermique de $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3, 2H_2O$
IV.1 Etude de la déshydratation 69
IV.2 Pyrolyse du sel anhydre 72
V - Comportement thermique de $Cs_2Cu(SO_4)_2, 6H_2O$
V.1 Etude de la déshydratation 73
V.2 Caractérisation de deux variétés du sel anhydre 82
VI - Conclusion 84

CHAPITRE III. SUR L'EXISTENCE ET LA CARACTERISATION D'UNE NOUVELLE PHASE $KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$ 86

I - Rappel bibliographique 86
II - Préparation et analyse chimique 87
III - Etude cristallographique 89
IV - Décomposition thermique 95
IV.1 Etude de la déshydratation 95
IV.2 Pyrolyse du sel anhydre 99

V - Synthèse du composé $K_2Cu_4O(SO_4)_4\beta$ 101
VI - Evolution en phase aqueuse de l'hydroxysulfate et des oxysels $K_2Cu_4O(SO_4)_4$ 104
VII - Analyse par spectrométrie infrarouge (région de 3 μ) 105
VIII - Conclusion 107

CHAPITRE IV. ETUDE STRUCTURALE DE $K Cu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$ 110

I - Introduction 110
II - Données radiocristallographiques précédemment établies 111
III - Mesure des intensités et exploitation des résultats 111
IV - Description de la structure 121
V - Conclusion 131

CONCLUSION GENERALE 133

BIBLIOGRAPHIE 138

INTRODUCTION

Ce travail porte sur l'étude de certaines réactions mises en jeu dans les systèmes solide-gaz , en particulier sur les décompositions thermiques pouvant être représentées par l'équation générale :

$$A_{(solide)} \longrightarrow B_{(solide)} + C_{(gaz)}$$

Nous nous sommes ici intéressés , plus particulièrement aux sulfates doubles du type $M_2^{I}\,M'^{II}(SO_4)_2,6H_2O$ ($M^{I} = K^+$, Rb^+, Cs^+ et $M'^{II} = Co^{2+}$, Zn^{2+}, Cu^{2+}) et à deux hydroxysulfates : $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3,2H_2O$. $KCu_2(OH)(SO_4)_2,H_2O$ isolés pour la première fois dans les systèmes : $M_2^{I}SO_4 - CuSO_4 - H_2O$.

Si un nombre impréssionnant de travaux sont consacrés à la pyrolyse d'hydrates cristallisés , il n'existe pas toujours une parfaite concordance entre tous les résultats . L'insuffisance des moyens mis en jeu explique en partie certaines divergences , mais la multiplicité des techniques est loin d'être le seul facteur qui puisse contribuer à une résolution acceptable des phases intermédiaires . Il s'avère souvent difficile d'obtenir une séparation nette des phénomènes par suite d'un chevauchement des étapes , pouvant être d'origines diverses .Il nous a donc paru nécessaire de travailler dans des conditions aussi définies que possible afin de mieux comprendre l'influence des différents facteurs susceptibles de modifier l'évolution .

Nous préciserons tout d'abord les principales techniques expérimentales utilisées , en donnant quelques détails concernant l'appareillage pour celles que nous avons le plus fréquemment employées , à savoir : la thermogravimétrie , l'analyse thermique différentielle et la radiocristallographie .

Quelques aspects des processus de déshydratation seront ensuite mis en évidence pour les différents sels examinés . Dans chaque cas , nous nous sommes efforcés de caractériser les phases mal connues ou

inconnues , que nous avons isolées , en indiquant les facteurs qui paraissent influencer leur formation dans les décompositions thermiques . La pression du gaz participant à la réaction a été un des paramètres importants gouvernant le déroulement de la déshydratation . Nous avons fourni, dans la mesure du possible , les conditions d'obtention à l'état pur de ces nouveaux produits .L'évolution thermique du sel anhydre a été envisagée , quand celle-ci s'est avérée nécessaire pour l'identification de variétés polymorphiques .

Dans une deuxième partie , nous présenterons les résultats relatifs au comportement thermique de l'hydroxysulfate monohydraté $KCu_2(OH)(SO_4)_2,H_2O$ et à la description de sa structure . L'originalité de ce composé , par rapport aux autres hydrates étudiés , nous a conduit à en faire une étude minutieuse . L'analyse structurale entreprise a permis de fournir quelques précisions sur ce nouveau type de " sel basique ".

Ce travail , en permettant une meilleure connaissance des processus de déshydratation thermique pourra servir de point de départ à une étude de la cinétique de ces réactions .

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A/- THERMOGRAVIMETRIE (TG)

Cette méthode bien connue consiste à suivre la variation de masse en fonction de la température . Beaucoup de composés solides donnant naissance à des phases intermédiaires au cours de leur dégradation thermique , il peut être possible de les mettre en évidence et de préciser leur domaine d'existence (température , pression). Mais il se peut aussi que ces produits intermédiaires présentent une zone de stabilité relativement restreinte , ou encore ne soient pas stables dès lors que la température ou la pression varie . Même dans les cas les plus favorables , on sait combien l'aspect des thermogrammes est transformé quand change la vitesse de chauffe ou lorsque la masse de l'échantillon est modifiée . L'influence de ces facteurs a été controlée dans chaque cas de façon à obtenir la meilleure résolution possible .

1. Microbalance de CAHN - type RG.

Le principe de cette thermobalance a été décrit (1,2) et nous nous contenterons d'en préciser les conditions d'utilisation .

Le produit à étudier est placé dans une nacelle en platine suspendue à un fil de quartz . Les expériences ont été effectuées sur de faibles masses variant de 1 à 4 mg , disposées en couche mince . Le fait de minimiser la quantité de substance mise en jeu , nous a conduit à prendre certaines précautions quant au montage . La balance est fixée sur un socle en béton , lui-même posé sur une plaque de liège , afin de diminuer au maximum l'effet des vibrations . Une enceinte a été construite pour protéger l'appareil contre les variations de température et d'éclairement. Celle-ci constitue un thermostat à air , qui permet des essais sous une pression de vapeur d'eau variant de0,3 à 50 torr. Il est également possible de réaliser le vide dans l'enceinte réactionnelle à l'aide d'un groupe de pompage , constitué d'une pompe à palettes et d'une pompe à diffu-

sion de vapeurs de mercure . La pression de vapeur sous laquelle on désire travailler est introduite au moyen d'une ampoule contenant le liquide correspondant . Celle-ci est maintenue à température constante au moyen d'une jaquette thermostatique , portée à la température nécessaire pour obtenir la tension de vapeur désirée .

La régulation du four est intégrale et différentielle . Elle est assurée par un enregistreur pyrométrique du type "MECI" , couplé à un relai primaire , actionnant un contacteur . Un programmateur à came permet de réaliser , grâce à un jeu de pignons et de cames , des régimes de chauffe généralement compris entre 4°C et 200°C/h . Il est également possible de travailler en régime isotherme avec cette programmation , le point de consigne étant alors affiché sur l'enregistreur pyrométrique .

La mesure de la température est faîte à l'extérieur du tube laboratoire et le plus près possible de la nacelle . Une chemise en acier inoxydable placée à l'intérieur du four permet d'obtenir une zone homogène de température sur une hauteur de quelques centimètres .

La pression de vapeur d'eau sous laquelle se déroulera l'expérience est obtenue de la façon suivante : après introduction de la substance à décomposer , on évacue par pompage lent l'air contenu dans l'appareil , tout en maintenant la communication avec l'ampoule d'eau portée à la température convenable pour éviter une décomposition du produit solide . Lorsque l'air est évacué , la température de l'ampoule est élevée jusqu'à obtention de la pression voulue , avec éventuellement chauffage simultané du four pour éviter toute condensation . Au cours de cette opération , aucune dégradation spontanée n'est mise en évidence , ce qui nous permet de penser que l'on ne modifie sensiblement pas la morphologie du produit de départ .

La température de l'échantillon et la variation de masse sont suivies simultanément sur un enregistreur X_1X_2 type "MECI" . La figure 1 représente schématiquement le montage réalisé .

2. Balance UGINE-EYRAUD - modèle B 60.

Les composés étudiés (échantillons pulvérulents) sont introduits dans des nacelles cylindriques en platine , le plus souvent ouvertes à l'air libre . Les prises d'essai sont comprises

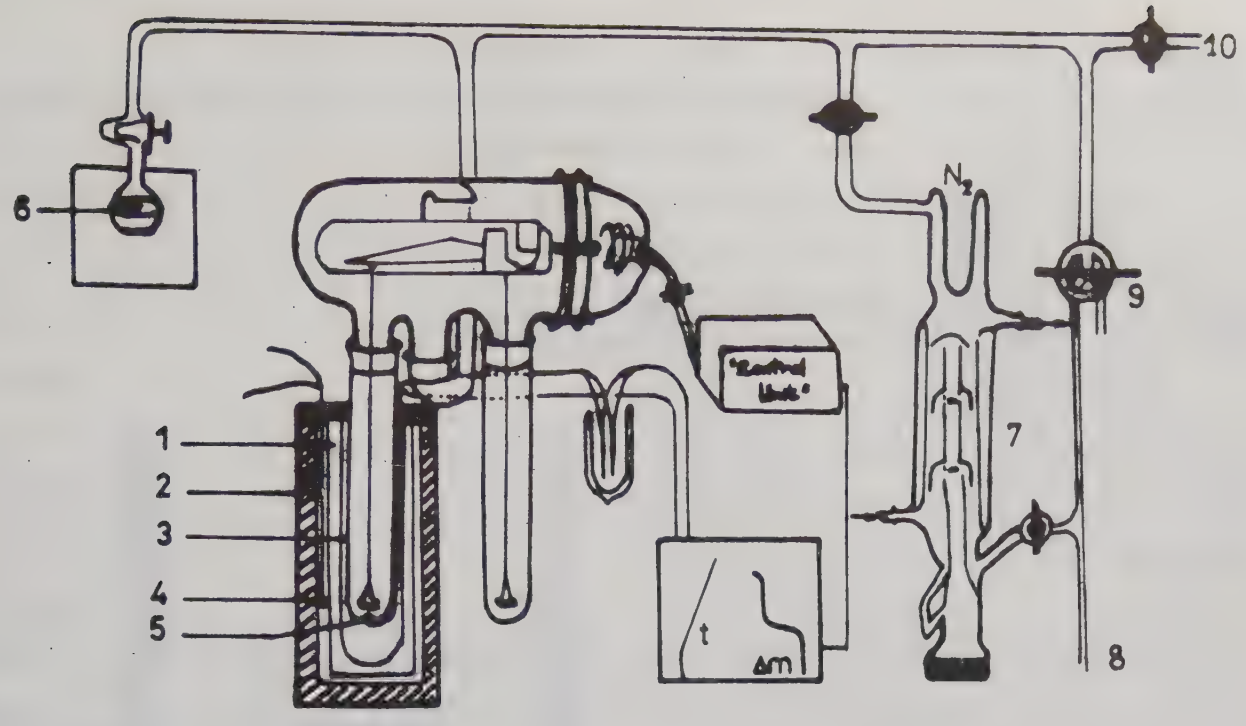


Figure 1 : Schéma du montage de la microbalance de CAHN

(1) Chemise en acier inoxydable
(2) Four
(3) Tube laboratoire
(4) Thermocouple de régulation
(5) Thermocouple de mesure
(6) Ampoule contenant le liquide à vaporiser sous jaquette thermostatique
(7) Pompe à vapeurs de mercure
(8) Vers le vide primaire (pompe à palettes)
(9) Robinet à voie en Y
(10) Vers la réserve de vide

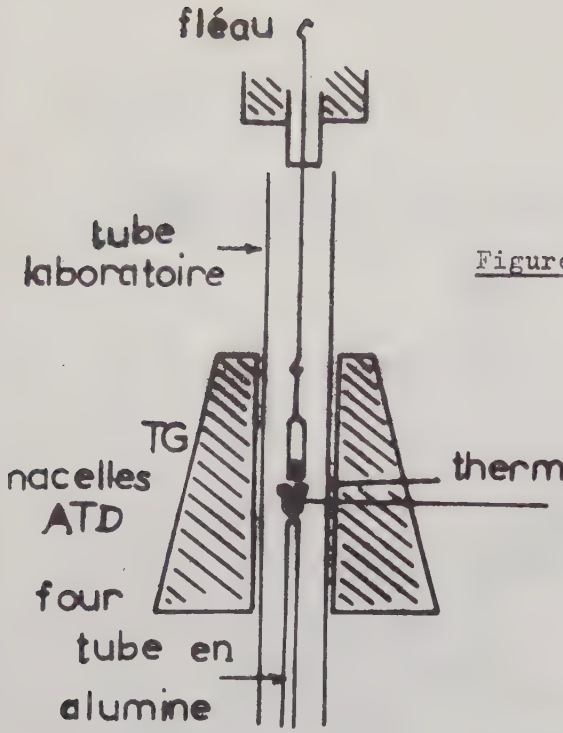
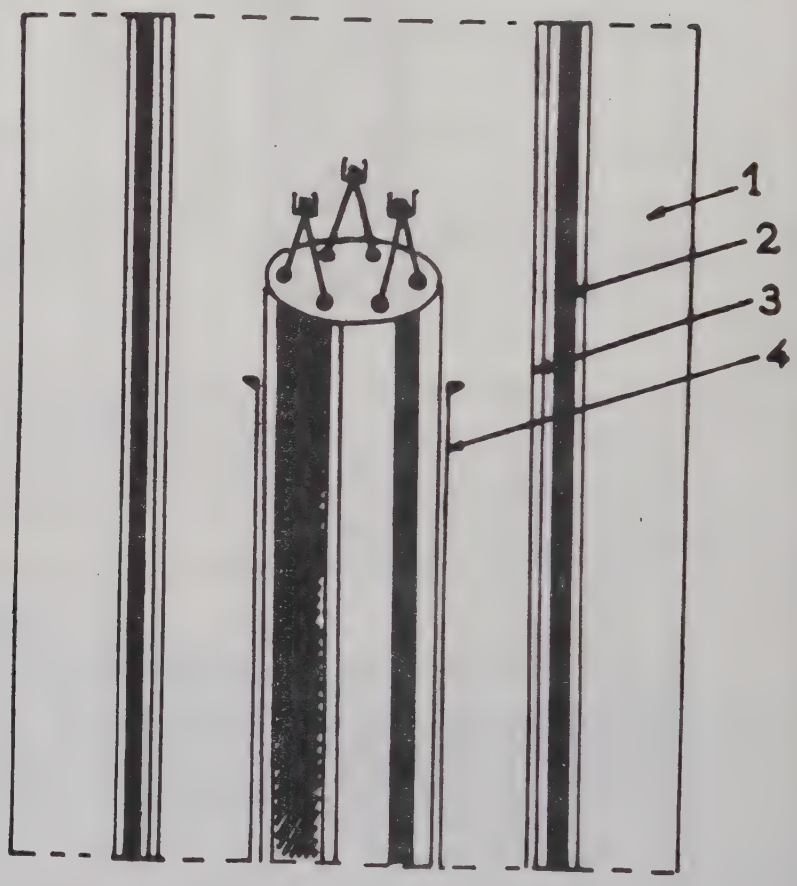


Figure 2 : Couplage analyse thermique différentielle thermogravimétrie



1. Four
2. Cylindre métallique
3. Tube laboratoire
4. Guide

Figure 3 : Dispositif de micro-analyse thermique différentielle (0,1 - 25 torr)

entre 10 et 50 mg .

Pour la détermination du degré d'hydratation de certains produits sensibles au broyage , nous avons été conduits à utiliser des nacelles munies d'une bille de quartz faisant soupape - dispositif connu sous le nom de "nacelle à boule" et proposé pour la première fois par FORKEL (5). Le tube laboratoire peut être balayé par un courant gazeux (azote , hélium) ou isolé. Un thermocouple de régulation logé contre le tube laboratoire à la hauteur de la nacelle est relié à un programmateur de température à came type "MECI".

La température et la variation de masse sont suivies sur un enregistreur potentiométrique à six voies type "MECI".

B/- ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD)

On suit la loi de variation de la différence de température entre l'échantillon et un étalon , qui , dans le cas présent, est l'alumine calcinée. Les deux corps sont chauffés à la même vitesse et en l'absence de toute transformation endothermique ou exothermique, la courbe $\Delta T = f(T)$ est une droite.

1. Premier dispositif (0,1 - 25 torr)

Nous avons utilisé un montage permettant de suivre simultanément la température et les signaux dus à l'analyse thermique différentielle et à la thermogravimétrie. Les thermogrammes s'inscrivent sur un enregistreur SEFRAM, type BGD , à deux pistes. Le dispositif d'ATD est ajusté au-dessous de la nacelle de TG (figure 2).

Celui-ci est constitué par des nacelles cylindriques distinctes de platine , dont la capacité est soit 0,15ml soit 0,02 ml. Le fond en doigt de gant des "cupules" vient s'adapter sur la soudure du thermocouple; celui-ci constitue l'une des soudures de la chaîne palladium-platine . La sonde ainsi réalisée peut aussi être utilisée indépendamment . Le tube laboratoire est alors relié à un dispositif de vide muni d'indicateurs de pression , à un volume d'expansion de 30 litres , à un générateur de vapeur d'eau. Le conditionnement sous pression de vapeur d'eau s'effectue de façon analogue à celui décrit pour la thermogravimétrie sous pression contrôlée. Ce montage mis au point au laboratoire (4), permet d'opérer sous faible pression

Figure 4 : Dispositif de micro-analyse thermique différentielle

(25 - 300 torr)

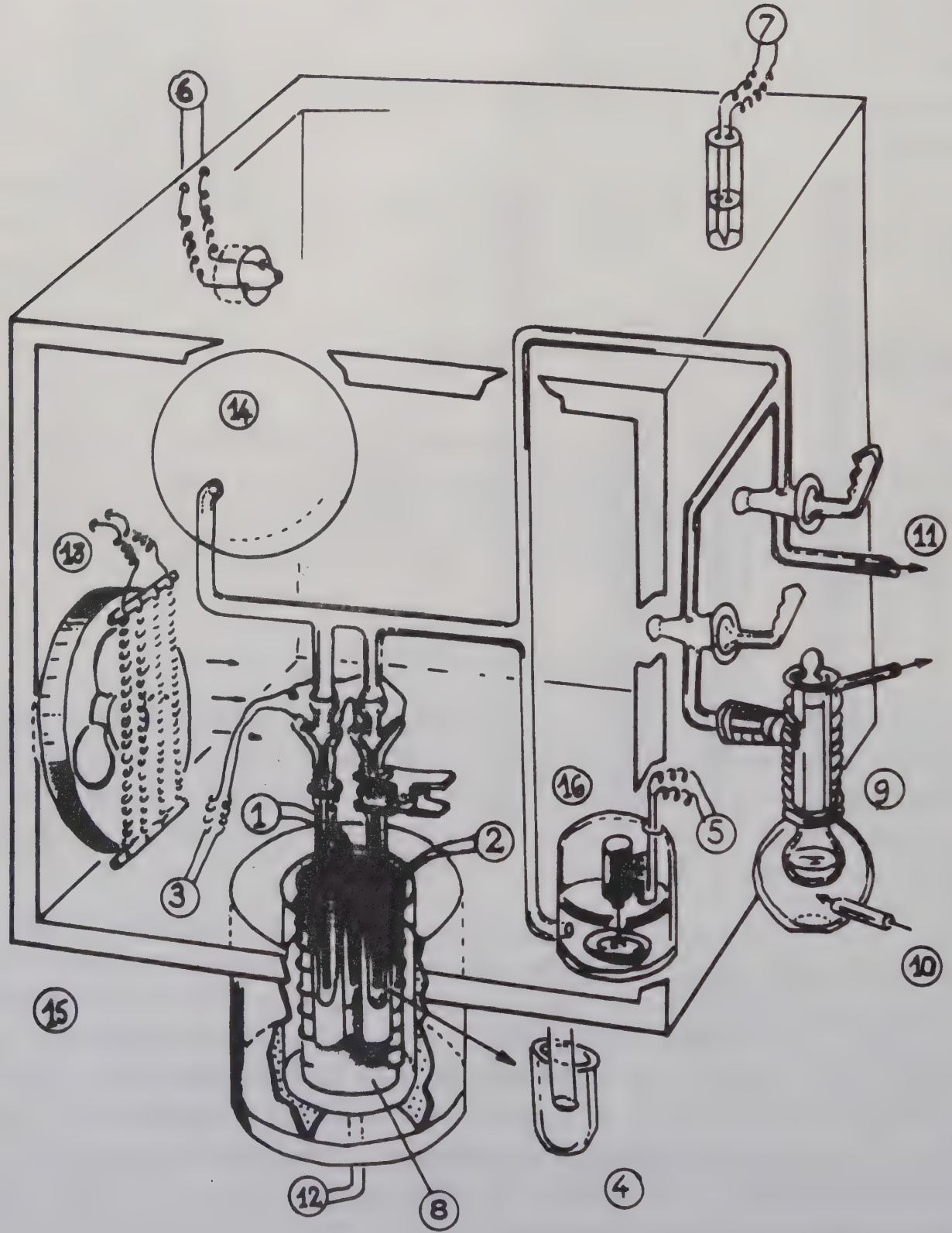


Figure 4 : Dispositif de micro-analyse thermique différentielle (25 - 300 torr)

(1) Thermocouple de mesure de la température du four.
(2) Thermocouple de régulation du four.
(3) Fils du thermocouple de l'analyse thermique différentielle.
(4) Détail d'une soudure du thermocouple d'analyse thermique différentielle.
(5) Vers l'enregistreur de la pression.
(6) Thermocouple de mesure de la température de l'enceinte.
(7) Thermistance de régulation de la température de l'enceinte.
(8) Noyau en acier réfractaire.
(9) Ampoule contenant le liquide à vaporiser sous jaquette thermostatique.
(10) Circulation d'eau thermorégulée.
(11) Vers le vide (pompe à palettes).
(12) Arrivée du courant pour le chauffage du four.
(13) Ventilateur et résistance de chauffage du four.
(14) Volume d'expansion.
(15) Enceinte thermorégulée.
(16) Capteur de pression absolue.

de vapeur d'eau (figure 3).

2. Montage de micro-analyse thermique différentielle pour travailler sous pression de vapeur d'eau élevée (25 - 300 torr)

Un autre dispositif, représenté figure 4, permet d'opérer sur une faible quantité de matière pulvérulente répartie en une fine couche, avec des pressions de vapeur d'eau élevées (ou sous pression définie de toute vapeur condensable), ce qui ne peut être réalisé avec les dispositifs actuellement commercialisés. La substance à étudier et la substance de référence sont disposées directement sur les soudures du thermocouple différentiel , qui servent ainsi de nacelles (5,6). Le thermocouple utilisé est constitué de fils de Pt et de Pt-Rh à 10°/$_{o}$, d'un diamètre de 0,3 ou 0,5 mm. Les soudures sont façonnées par martelage en forme de plateaux de 4 mm environ de diamètre, pouvant recevoir une masse de 1 à 10 mg. Chacune des soudures est placée à l'intérieur de tube en "Pyrex" ou en verre de silice, plongeant dans un bloc chauffant en acier réfractaire. Ce bloc forme le noyau d'un four dont la montée en température est associée à un programmateur. Les vitesses de chauffe couramment utilisées s'étendent de 60° à 100°C/h. Un capteur de pression à transformateur différentiel (ACB) permet de mesurer la pression totale , qui règne dans l'enceinte réactionnelle.

Ce dispositif permet de travailler en atmosphère contrôlée,la sortie des fils de thermocouple étant rendue étanche grâce à des soudures verre-métal au moyen d'une chaîne cristal-"pyrex", qui évite le passage par un métal intermédiaire ou une jonction mécanique, sources de perturbation du signal. Pour permettre l'expérimentation sous une pression donnée d'une vapeur condensable, tout l'appareillage : capteur , volume d'expansion , robinets à l'exception du four , est disposé à l'intérieur d'une enceinte calorifugée, maintenue à température constante. Celle-ci constitue un thermostat à air, dont l'atmosphère est énergiquement brassée à l'aide d'un ventilateur et dont la température est contrôlée par un régulateur à action proportionnelle, type SARGENT .

Le signal provenant du capteur de pression , la température de l'enceinte et la température du four sont reçus sur un enregistreur potentiométrique . La courbe $\Delta T = f(T)$ est tracée au moyen

d'un enregistreur galvanométrique SEFRAM .

Il est à noter que l'absence ou la présence d'une substance de référence ne conduit à aucune modification de la courbe enregistrée ce qui tend à montrer que la capacité calorifique de l'échantillon peut être négligée devant celle de la soudure (absence de changement de la ligne de base lors des réactions).

Ce montage peut être couplé avec un appareil de thermomanométrie, qui permet de mesurer la variation de pression de la phase gazeuse provoquée par la décomposition thermique des solides, cette dernière étant effectuée en vase clos (7).

3. Micro-analyseur thermique différentiel

Il s'agit d'un appareil du type M.1 "B.D.L." (8) couplé à un enregistreur KIPP-ZOONEN . Les mesures de la température des échantillons et des écarts de température entre la nacelle contenant le produit et celle contenant la substance de référence sont faites par un thermocouple au platinel. L'ensemble analyseur-enregistreur permet des mesures de température T et d'écart de température ΔT dans les gammes de sensibilité suivantes : 2 à 50 mV pour T et 0,02 à 1 mV pour ΔT. Les expériences effectuées avec cet appareillage ont été réalisées dans l'air ou sous faible courant d'hélium ou d'azote.

C/- COUPLAGE ATD - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Comme nous le verrons sur certains exemples, ce système nous a permis de suivre l'évolution de la phase gazeuse au cours de la décomposition.

Afin d'éviter toute condensation, on chauffe le raccord entre l'enceinte d'ATD et le dispositif d'injections d'un chromatographe, du type "VARIAN AEROGRAPH" 1520 . Le détecteur utilisé est un catharomètre balayé par un courant d'hélium. Les essais ont été réalisés avec une colonne de porapak Q (longueur 2 m). Le débit du gaz vecteur, qui conditionne la bonne résolution des signaux est réglé à 2,5 l/h.

D/- ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

1. Etude d'échantillons pulvérulents.

L'identification des différentes phases qui apparaissent au cours de la décomposition a été effectuée en utilisant, soit un diffractomètre C.G.R, soit un montage SEEMANN-BOHLIN par transmission.

Ce premier dispositif est muni d'un monochromateur, système JOHANSSON, à focalisation dissymétrique et d'un compteur à scintillations dont le rendement quantique est voisin de 100% pour la fréquence du rayonnement utilisé. Le tube est alimenté sous 45KV et 12 mA; on utilise la raie $K\alpha$ du cuivre. La sensibilité est maximale en utilisant une vitesse de balayage faible (1° en 10 mn par exemple) et en couplant le compteur à un dérivateur à grande inertie. Ce montage a l'inconvénient de nécessiter une quantité importante de substance ; aussi lui avons-nous finalement préféré la méthode SEEMANN-BOHLIN.

Les rayons X sont alors produits par un tube scellé à anticathode de fer, travaillant sous 45 KV et 7 mA. A la sortie du tube, le rayonnement $K\alpha$ est sélectionné par un monochromateur à cristal courbe de quartz. La chambre a une circonférence de 360 mm. L'échantillon est constitué par un disque d'adhésif transparent (SCOTCH), sur lequel est étalé en couche mince, le produit en poudre. Le porte-échantillon tourne sur lui-même, évitant ainsi la formation de raies ponctuées. Ce montage donne des raies très fines pour des substances bien cristallisées, et peu de fond continu.

A partir de la distance d'une raie donnée à la trace du faisceau direct, on détermine l'angle de BRAGG θ et la distance interréticulaire d_{hkl} à l'aide de tables. Les distances sont mesurées sur le film avec un comparateur au centième de millimètre. Les déformations du film, dues au traitement dans les bains photographiques, font que l'on doit compter avoir une erreur de quelques centièmes de degré sur l'angle θ , erreur dont on peut s'affranchir en utilisant un étalon interne (quartz).

En plus de l'appareillage mentionné ci-dessus, nous avons utilisé une chambre chauffante de GUINIER-LENNE (NONIUS), en régime de température linéairement croissante, qui permet l'enregistre-

ment continu,grâce à un film animé d'un mouvement de translation, de l'évolution des figures de diffraction données par l'échantillon chauffé.

2. Etude des monocristaux.

Nous avons utilisé une chambre NONIUS et avons appliqué les méthodes de cristal tournant et de WEISSENBERG.

Le générateur alimente un tube scellé à anticathode de cuivre, muni d'un filtre de nickel, qui sélectionne le doublet Kα. Le régime de fonctionnement est 45 KV, 3 mA.

Dans certains cas, nous nous sommes aussi servi d'une chambre de précession de BUERGER (rayonnement Kα du molybdène).

Les cristaux, que nous avons isolés, ont été étudiés suivant deux orientations. A partir des clichés obtenus, nous avons construit les réseaux réciproques, déterminé les lois d'extinctions systématiques— d'où l'on en déduit le groupe spatial - et les paramètres cristallographiques. Les raies observées sur les clichés de poudre ont alors été indicées en utilisant les formules classiques des distances interréticulaires. A l'aide d'un programme d'affinement par moindres carrés (9), nous avons légèrement amélioré la précision dans la détermination des paramètres .

Les résultats sont consignés sous forme de tableaux donnant les indices des premières raies observées, ainsi que les valeurs calculées correspondantes pour les distances interréticulaires, à côté des valeurs expérimentales et des intensités relatives. Ces dernières sont, soit mesurées au densitomètre JOYCE-LOEBL , soit données selon le code TF > F > M > m > f > Tf .Lorsque celles-ci sont chiffrées, nous donnons 100 pour la hauteur au-dessus du fond continu du pic le plus intense et nous prenons pour les autres le pourcentage de leur hauteur par rapport à celle de référence.

E/- EXAMEN DES ECHANTILLONS PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE

La spectrométrie infrarouge a été un moyen complémentaire pour l'identification de certaines phases.

Les spectres ont été effectués sur des appareils PERKIN - ELMER, modèles 21 ou 521, à double faisceau. Le domaine exploré s'étend de 4000 à 200 cm^{-1} .

Le produit étudié, finement broyé, est dispersé dans le nujol ou l'hexachlorobutadiène entre deux lames de bromure de césium ou de chlorure d'argent ou de fluorine parfaitement polies. Certains spectres ont été réalisés à partir de pastilles formées avec quelques milligrammes de substance et 1,4 g environ de bromure de potassium ou de bromure de césium, quand aucune intéraction n'intervient lors du pastillage .

F/- EXAMEN PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

La microscopie électronique permet de définir l'habitus, et, dans certains cas favorables, la texture des poudres et la structure des cristallites. Précisons, pour éviter toute ambiguïté, que nous adoptons la terminologie proposée par PRETTRE et reprise par AMIEL (10):

- l'habitus concerne l'aspect externe apparaissant au cours d'un examen visuel
- la texture est l'arrangement des domaines matériels constituant l'habitus.

L'appareil utilisé est un microscope JEOL, type JEM-120. Nous avons procédé à l'observation directe des échantillons dispersés aux ultrasons dans l'eau distillée ou le benzène, suivant la nature du produit étudié. Une goutte de cette suspension est alors déposée sur une grille de cuivre, recouverte d'une membrane de carbone de l'ordre de 100 à 150 Å d'épaisseur. Seuls les échantillons d'hydroxysulfate et d'oxysulfate ont pu subir le traitement préparatoire sans modification.

CHAPITRE II

ETUDE DE QUELQUES PROCESSUS DE DECOMPOSITION THERMIQUE DE SULFATES DOUBLES HYDRATES

Lors de la décomposition thermique de sels hydratés, on assiste généralement à l'apparition d'un ou plusieurs hydrates intermédiaires avant l'obtention du sel anhydre. On peut schématiser ceci par l'équation :

$$\begin{array}{l} A,\ n\ H_2O \rightleftharpoons A,\ (n-x)\ H_2O + x\ H_2O \\ \hline A,\ m\ H_2O \rightleftharpoons A + (m-x)\ H_2O \end{array}$$

Deux types de problèmes peuvent être envisagés : la séparation des hydrates rencontrés comme entités chimiques, l'étude de leur composition et de leur structure. Ceux-ci seront successivement illustrés par un ou plusieurs exemples.

Les hydrates rencontrés au cours de réactions de déshydratation présentent une certaine stabilité dans des conditions de pression et de température données. Mais il se peut aussi qu'au cours de ces réactions, le composé perde son eau d'une façon continue sans qu'aucun produit stable ne fasse son apparition. Dans ce chapître, nous aborderons successivement l'étude comparative des déshydratations thermiques de $K_2Co(SO_4)_2$, 6 H_2O et de $K_2Zn(SO_4)_2$, 6 H_2O , puis celles de $K_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O et de $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O , enfin la décomposition de $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O.

L'examen des processus de dégradation nous permettra de faire ressortir l'influence des différents facteurs : vitesse de chauffe, pression de vapeur d'eau, "histoire" antérieure du produit éventuellement. Pour l'ensemble des sels examinés, nous envisagerons notamment les conditions nécessaires à la formation des phases intermédiaires et nous préciserons leurs domaines d'existence. Les phénomènes mis en évidence avec l'ion Cs^+ se révèleront plus complexes .

En effet, en ce qui concerne la nature des intermédiaires rencontrés, apparaîtra un mélange : sulfate acide de césium - hydroxysulfate , de formule $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3$, 2 H_2O - composé isolé aussi dans le système ternaire Cs_2SO_4– $CuSO_4$– H_2O aux environs de 30°C et étudié préalablement, afin de rendre plus clair l'exposé consacré à l'hexahydrate $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O .

A. ETUDE COMPARATIVE DES DECOMPOSITIONS THERMIQUES DE $K_2Co(SO_4)_2$, 6 H_2O ET DE $K_2Zn(SO_4)_2$, 6 H_2O

I. EXPOSE BIBLIOGRAPHIQUE

Des travaux consacrés à la décomposition thermique des sulfates doubles $K_2Co(SO_4)_2$, 6 H_2O et $K_2Zn(SO_4)_2$, 6 H_2O , nous ne retiendrons que les plus récents et tout d'abord ceux de FEDOROFF et de DEMASSIEUX (11,12). Ces auteurs ont suivi la déshydratation par pyrolyse jusqu'à 400°C de ces sels hexahydratés, qui deviennent dihydratés puis anhydres. Dans les deux cas, un palier plus ou moins marqué correspond au dihydrate.

MALARD (13) a repris cette étude à l'air ambiant de 20° 1000°C, en opérant notamment sur les sulfates doubles $K_2Co(SO_4)_2$, 6 H_2O et $K_2Ni(SO_4)_2$, 6 H_2O à l'aide d'une thermobalance CHEVENARD , avec des masses de l'ordre de 500 mg et des vitesses de chauffe de 150°C/h. Dans ces conditions , le domaine du dihydrate se situe entre 140° et 190°C environ, et la formation du sel anhydre vers 230°C.

En 1964, ROCCHICCIOLI (14) a réédité les expériences précédentes et s'est de plus intéressée aux sels doubles hexahydratés de potassium-magnésium et de potassium-nickel (prise d'essai de l'ordre de 200 à 300 mg; vitesse de chauffe variant de 150°C/h à 25°C/h). Pour cet auteur , la perte de poids du sulfate double de K - Zn s'effectue de manière continue, alors que pour le sulfate de K - Co, avec une vitesse de chauffe de 150°C/h, on observerait un palier correspondant à un hydrate ayant presque deux molécules d'eau. En chauffant plus lentement, il est possible de passer de façon continue de l'hexahydrate au sel anhydre, ce qui peut paraître paradoxal à première vue, mais s'explique assez bien en considérant la diffusion intergranulaire.

Plus récemment, KOHLER et FRANKE (15), dont le but principal était de rechercher les relations d'isotypie existant, d'une part entre les différents sels, d'autre part entre leurs produits de décomposition, paraissent déceler, dans le cas du sulfate de K - Zn, un dihydrate entre 58°C et 80°C , le composé annydre se formant à 120°C .

Par ailleurs, le diagramme d'équilibre du système $CoSO_4$– K_2SO_4– H_2O a été établi à 25°C par CAVEN et JOHNSTON (16), et de 0°C à 100°C par BENRATH (17,18). Ce dernier souligne notamment, au-dessus de 97°C, l'existence d'un tétrahydrate : $CoSO_4,K_2SO_4,4H_2O$. Une étude parallèle a été réalisée sur le ternaire $ZnSO_4$– K_2SO_4–H_2O par CAVEN et JOHNSTON (19) puis par BENRATH (20) ; mais dans ce cas, quelle que soit la température, aucun hydrate autre que $K_2Zn(SO_4)_2$, 6 H_2O n'a pu être mis en évidence.

Ce bilan bibliographique témoigne de l'absence de travaux entrepris dans les conditions optimales pour obtenir la meilleure résolution des phénomènes. Des masses mises en jeu trop importantes, des montées rapides de température, des pressions de vapeur d'eau non définies sont autant de facteurs défavorables à l'étude de telles réactions d'équilibre. D'autre part, les processus de préparation sont rarement précisés, et les domaines d'existence des phases intermédiaires, lorsqu'ils sont mentionnés, ne concordent pas toujours. Il semblait donc intéressant de reprendre le problème : les améliorations récemment apportées aux techniques mises en oeuvre pour ce genre d'étude et notre appareillage spécialement conçu pour travailler dans des conditions précises nous permettant de nous affranchir , dans une large mesure, de ces facteurs perturbateurs.

II. PREPARATION DES PRODUITS ETUDIES

Les sulfates de cobalt, zinc, potassium sont des produits purs pour analyses (qualité R.P. PROLABO). Les sulfates doubles étudiés ont été obtenus par évaporation isotherme (la température étant fixée à 24° ou 35°C) des solutions contenant des proportions sensiblement équimoléculaires des sulfates simples composants. Cette première cristallisation est effectuée très lentement. Les cristaux recueillis au bout de quelques jours sont lavés, essorés et soumis à une recristallisation dans les mêmes conditions. Ceux-ci sont séparés en deux lots : certains sont utilisés immédiatement , les autres subissent un "vieillissement" à température ordinaire.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1 Cas de $K_2Co(SO_4)_2$, 6 H_2O

III.1.1 Considérons d'abord les cristallites susceptibles d'avoir évolué après leur sortie de la solution-mère (vieillissement d'un mois).

a/ Déshydratation sous pression de vapeur d'eau et à vitesse de montée en température constante.

La courbe figure 5a montre les résultats d'une étude thermogravimétrique effectuée à 4°C/h, pour une pression de vapeur d'eau de 12,8 torr. La présence d'un palier très net s'étendant de 79° à 108°C traduit l'existence d'un dihydrate. L'analyse radiocristallographique permet d'identifier ce sel, qui, obtenu dans ces conditions, est assez mal cristallisé. Au cours de l'évolution ultérieure, qui conduit à un produit anhydre, on constate la disparition progressive de tout système de raies sur les clichés de rayons X, indiquant la formation d'une phase "amorphe". Cette constatation est confirmée par une analyse thermique différentielle, qui réalisée à 10°C/h, sous p_{H_2O} = 17,5 torr (figure 6), ne montre qu'un faible effet endothermique pour le passage du dihydrate au composé anhydre.

b/ Influence de la vitesse de chauffe.

Fixons la pression de vapeur d'eau à 14 torr. La figure 7 obtenue avec des régimes de température linéairement croissante variant de 4°C/h à 83°C/h met en évidence une décomposition en deux stades. Toutefois, pour des montées en température rapides (83°C/h par exemple), le palier du dihydrate se trouve remplacé par un pseudo-palier correspondant à une teneur en eau plus faible et non entière. Remarquons, d'autre part que la décomposition s'amorce sensiblement à la même température dans chaque expérience, mais que son état d'avancement, pour une certaine température (jusqu'à ce que l'on ait atteint la composition du dihydrate) , est très différent, suivant que celui-ci apparaisse nettement ou non.

c/ Influence de la pression de vapeur d'eau.

α) en thermogravimétrie, avec une vitesse de chauffe de 4°C/h

Sur la figure 5, (a), (a') et (a") retracent l'allure des courbes obtenues pour une pression de vapeur d'eau variant de 3 à 12,8 torr. On constate tout d'abord, une élévation assez importante mais normale, de la température du début de réaction quand croît la pression de vapeur d'eau. On observe d'autre part, sur les thermogrammes obtenus pour de faibles pressions (p_{H_2O} = 6,6 ou 3 torr), un point d'inflexion, dont la position est fonction de p_{H_2O} et qui ne traduit nullement l'existence d'un hydrate intermédiaire défini. Ce point d'inflexion est suivi d'une accélération du processus de décomposition et peut être lié à un changement de l'état de cristallisation. Pour une teneur en eau des produits de décomposition inférieure à deux molécules, la déshydratation est continue et l'état d'avancement de la réaction est supérieur (pour une même température) à celui observé lorsque le dihydrate apparaît nettement. Une comparaison des clichés de rayons X montre que, suivant la pression, le produit intermédiaire obtenu correspond ou au dihydrate ou à une phase "amorphe" et, souligne ainsi le rôle prépondérant de la pression de vapeur d'eau sur la cristallisation.

β) en ATD , avec une vitesse de chauffe de 75°C/h

La figure 8 montre l'évolution observée pour des pressions de vapeur d'eau variant de 36 à 150 torr et une vitesse de chauffe de 75°C/h. Ces courbes montrent d'emblée la présence d'un dihydrate : pour p_{H_2O} = 100 ou 150 torr , on attribue aisément le premier pic à la transformation 6 ⟶ 2 et le deuxième à la transition 2 ⟶ 0. Une séparation nette des deux étapes est donc ainsi réalisée et met en évidence l'influence de la pression de vapeur d'eau, puisque le dihydrate apparaît nettement, alors que la vitesse de chauffe est bien supérieure à celle qui avait permis de le caractériser précédemment.

$K_2Co(SO_4)_2$, 2 H_2O a par ailleurs pu être obtenu à l'état de monocristaux, en évaporant très lentement à environ 95°C une solution contenant des proportions sensiblement équimoléculaires des sulfates simples composants.

Les cristaux obtenus se présentant sous forme d'aiguilles, le plus souvent mâclées, n'ont pas permis de mener à bien une étude radiocristallographique précise. Toutefois, $K_2Co(SO_4)_2$, 2 H_2O ainsi pré-

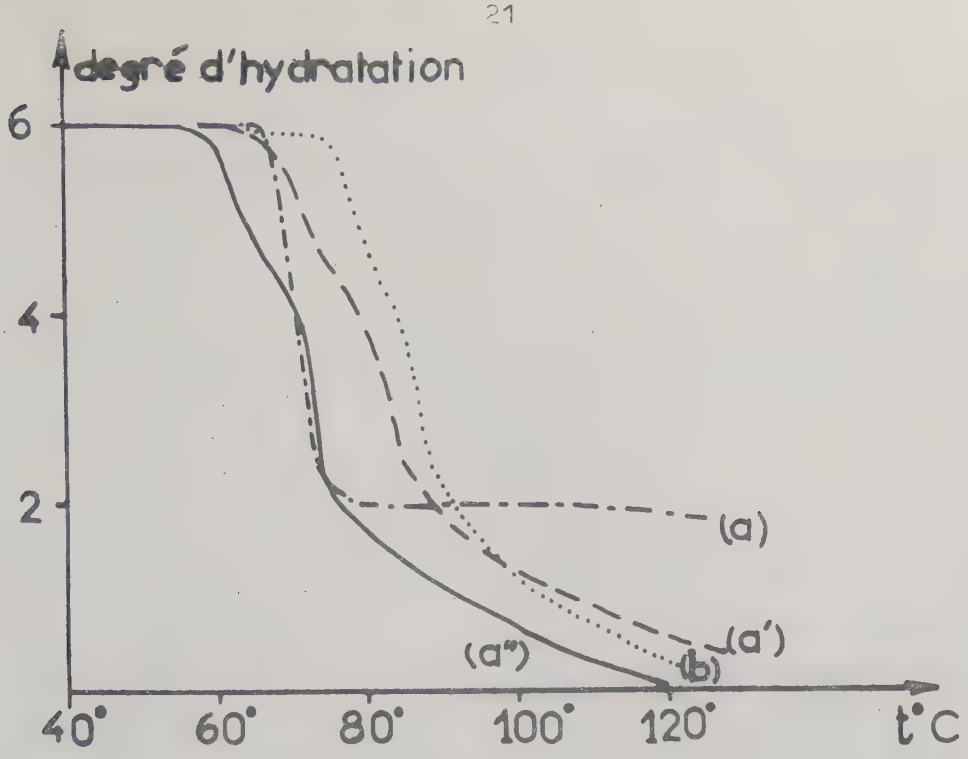


Figure 5 : Etude thermogravimétrique de $K_2Co(SO_4)_2$, 6 H_2O sous différentes pressions de vapeur d'eau. Prise d'essai: environ 4 mg.
vitesse de chauffe : 4°C/h.
(a),(a'),(a") échantillon ayant subi un vieillissement d'un mois
(b) échantillon fraîchement préparé.
pression de vapeur d'eau : (a),(b) - 12,8 torr; (a') - 6,6 torr
(a") - 3 torr.

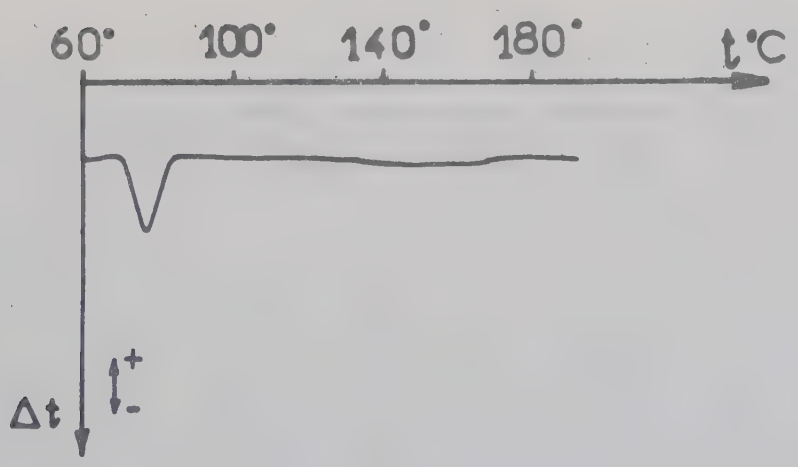


Figure 6 : Analyse thermique différentielle réalisée sur $K_2Co(SO_4)_2$, $6H_2O$
vitesse de chauffe : 10°C/h.
pression de vapeur d'eau : 17,5 torr.

Figure 7 : Influence de la vitesse de chauffe sur la décomposition thermique de $K_2Co(SO_4)_2$, 6 H_2O

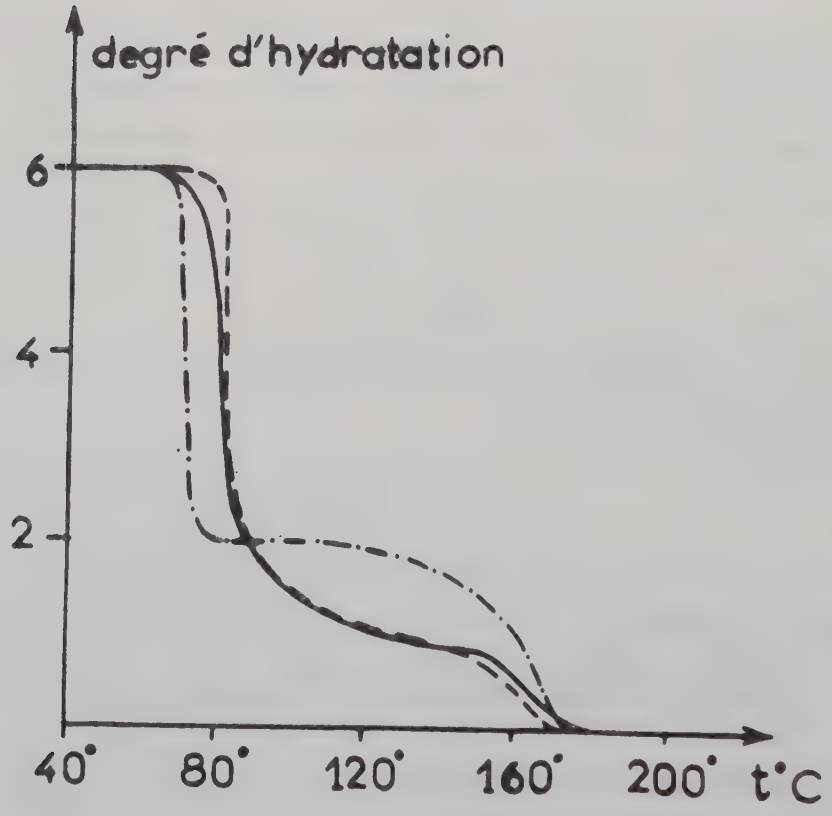
prise d'essai : environ 3 mg.

pression de vapeur d'eau : 14 torr.

vitesse de chauffe : —.—.— 4°C/h

—— 62°5C/h

— — 83°C/h



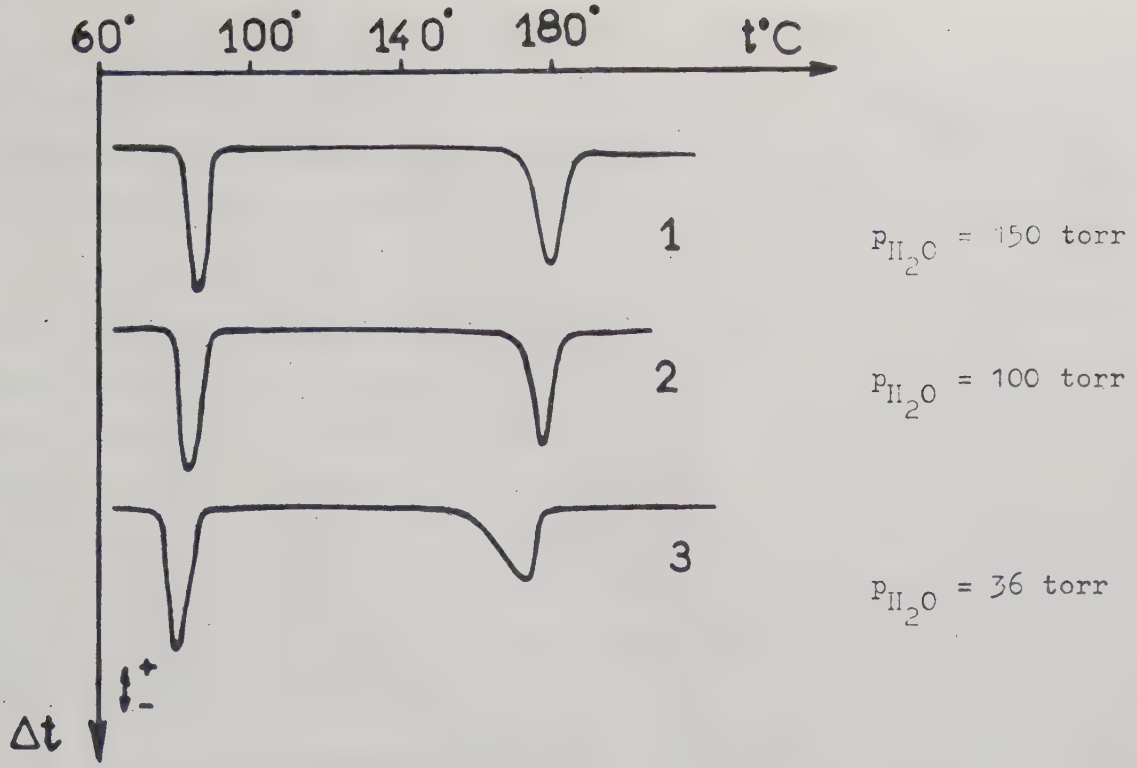


Figure 8 : Analyse thermique différentielle sous différentes pressions de vapeur d'eau
échantillon $K_2Co(SO_4)_2$, 6 H_2O
vitesse de chauffe : 75°C/h.

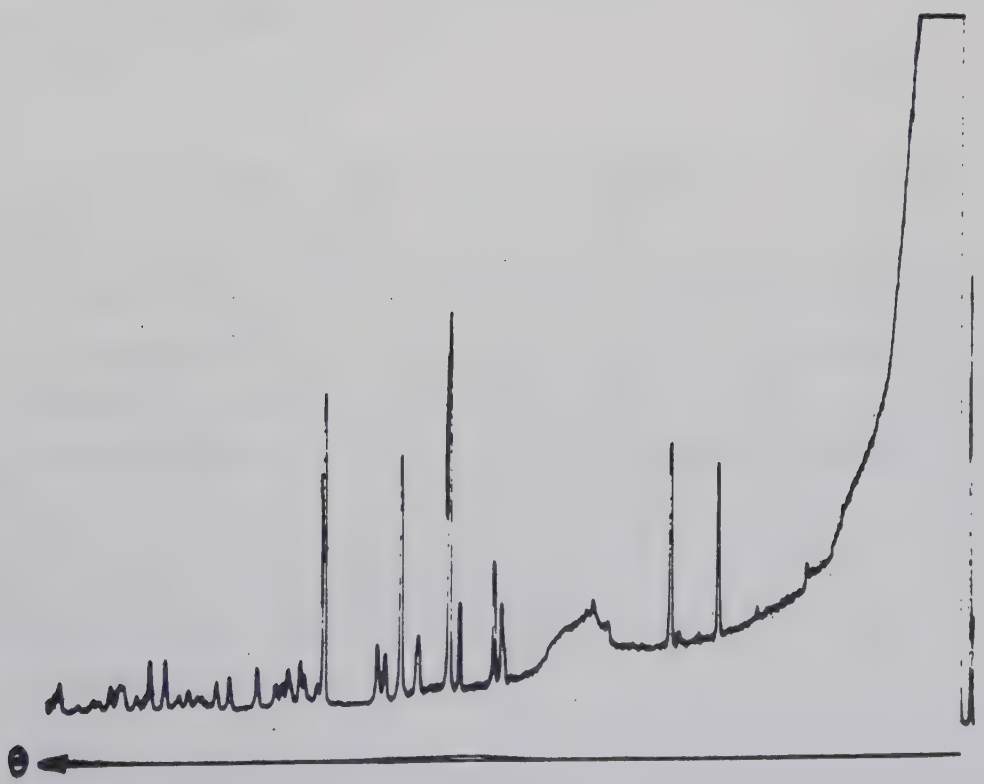


Figure 9 : Enregistrement densitométrique du diagramme de diffraction X de $K_2Co(SO_4)_2$, 2 H_2O.

Diagrammes de diffraction des rayons X

d obs. Å	Intensité
6,61	46
5,58	55
3,60	21
3,54	32
3,31	22
3,228	100
3,070	16
2,980	67
2,907	13
2,866	16
2,640	84
2,571	11
2,554	7
2,512	9
2,404	11
2,323	10
2,209	5
2,150	14
2,110	13
2,084	3
2,054	6
2,025	6
1,920	8

Tableau 1

$K_2Co(SO_4)_2$, 2 H_2O

d obs. Å	Intensité
8,96	M
6,61	m
6,50	m
6,28	f
5,51	m
4,64	m
4,10	M
4,03	M
3,94	m
3,88	M
3,57	m
3,37	m
3,32	f
3,063	m
3,043	M
2,987	F
2,937	F
2,893	TF
2,750	M
2,723	M
2,666	M

Tableau 2

$K_2Co(SO_4)_2$

paré, a été caractérisé par son diagramme de diffraction X , dont la figure 9 représente un enregistrement densitométrique. Les premières distances interréticulaires de ce composé , ainsi que les intensités mesurées au densitomètre JOYCE-LOEBL , sont rassemblées dans le tableau 1.

Pour des pressions inférieures (35,6 torr par exemple) et une même masse d'échantillon mise en jeu, l'amplitude du signal d'ATD correspondant à la transformation 2 → 0 diminue. Il est légitime de penser que, dans ce cas, la décomposition conduit à un produit "moins organisé" que lorsque la pression est supérieure, à vitesse de chauffe égale. Une étude de proche en proche, nous a permis d'établir que, pour une vitesse de chauffe de 75°C/h , le seuil de pression en-dessous duquel la réaction s'effectue avec formation de "phase amorphe" à la place du dihydrate se situe vers 40 torr.

Le sel anhydre $K_2Co(SO_4)_2$ n'a pu être obtenu qu'à l'état pulvérulent. Son état de cristallisation est fonction des conditions d'obtention. Nous donnons dans le tableau 2 , les distances interréticulaires caractéristiques du produit isolé.

L'évolution à plus haute température de cette phase anhydre, suivie par analyse thermique différentielle, montre un signal aigu à 583°C , correspondant à une fusion.

III.1.2 Cas des cristaux venant d'être extraits de la solution mère.

Dans un travail relatif à la mise en évidence du tétrahydrate du sulfate de zinc (21) , nous avons signalé l'influence des conditions de préparation sur le déroulement du processus de dissociation, les autres paramètres étant par ailleurs gardés constants. Dans le cas présent, nous avons constaté que, pour une vitesse de chauffe de 4°C/h, une pression de vapeur d'eau de 12,8 torr et un échantillon fraîchement préparé, on ne met pas en évidence la formation du dihydrate par thermogravimétrie . C'est ce que traduit la figure 5, courbe b . On constate de plus un écart important entre les températures correspondant à un même taux de transformation.

Ce phénomène n'est pas sans relation avec l'apparition de "nuclei" , qui gouvernent en partie l'obtention de la nouvelle phase.

Pour des cristaux préparés depuis plusieurs semaines, l'effet du vieillissement pourrait provoquer des modifications de surface, qui constitueraient des "sites" potentiels de germination. Quand ceux-ci existent et que la pression de vapeur d'eau est suffisante , pour une vitesse de chauffe donnée, la décomposition est alors rapide et conduit facilement au dihydrate en une seule étape.

Pour un produit fraîchement préparé, la décomposition commence sensiblement à la même température, mais beaucoup plus lentement. Ce premier stade lent de la réaction peut être attribué à l'inexistence préalable de "sites" potentiels. A une certaine température , la décomposition s'accélère pour ne conduire à aucune phase nettement définie . On peut alors supposer qu'il s'est formé un nombre insuffisant de germes pour conduire à un dihydrate bien caractérisé , au moment où la réaction s'accélère .

III.2 Cas de $K_2Zn(SO_4)_2$, $6H_2O$

D'après l'analyse bibliographique, le sulfate double hexahydraté de potassium-zinc paraît avoir un comportement voisin de celui de $K_2Co(SO_4)_2$, $6\ H_2O$; les températures de début de dégradation sont du même ordre de grandeur , mais l'existence d'un dihydrate ne semble pas nettement établie . Nous avons donc étudié parallèlement ce sel, considéré habituellement comme isotype du précédent .

III.2.1 Paramètres cristallins de $K_2Zn(SO_4)_2$, $6\ H_2O$.

Les diffractogrammes obtenus pour ce composé à l'aide d'un diffractomètre C.G.R - montage par réflexion - (figure 10) présentent une grande analogie avec ceux du sel de K-Co étudié par HARTMAN et WOENSDREGT (22) .

Les calculs des paramètres cristallins a,b,c,β ont été effectués en évaluant les valeurs correspondantes du réseau réciproque : a^*, b^*, c^*, β^*.

Les valeurs moyennes obtenues sont :

$a^* = 0,\ 11340\ \text{Å}^{-1}$ $\quad b^* = 0,08156\ \text{Å}^{-1}$ $\quad c^* = 0,1660\ \text{Å}^{-1}$ $\quad (\beta^* = 75°24'$

Tableau 3

Dépouillement du diagramme de poudre

$K_2Zn(SO_4)_2$, 6 H_2O

d obs. Å	d calc. Å	h	k	l	Intensité
6,15	6,13	0	2	0	13
6,02	5,99	0	0	1	4
5,39	5,38	0	1	1	11
5,15	5,14	1	1	$\bar{1}$	9
5,03	5,03	1	2	0	1
4,41	4,41	2	0	0	29
4,28	4,28	0	2	1	28
4,18	4,19	1	1	1	91
4,06	4,07	2	0	$\bar{1}$	100
3,86	3,86	2	1	$\bar{1}$	6
3,71	3,71	1	3	0	81
3,59	3,60	1	2	1	8
3,57	3,58	2	2	0	7
3,37	3,37	0	3	1	14
3,31	3,31	1	3	$\bar{1}$	12
3,17	3,18	2	0	1	15
3,07	3,08	2	1	1	38
	3,06	0	4	0	
2,989	2,994	0	0	2	73
2,892	2,894	1	4	0	6
	2,891	2	3	$\bar{1}$	
2,833	2,830	2	0	$\bar{2}$	18
2,820	2,822	2	2	1	31
2,748	2,753	$\bar{1}$	2	2	23

Tableau 3 (suite et fin)

$K_2Zn(SO_4)_2$, 6 H_2O

d obs. Å	d calc. Å	h	k	l	Intensité
2,690	2,692	$\bar{1}$	4	1	4
2,644	2,648	3	2	0	6
2,562	2,565	$\bar{2}$	2	2	3
2,512	2,514	2	3	1	17
2,410	2,413	0	3	2	5
2,380	2,381	3	3	0	35
2,259	2,261	4	0	$\bar{1}$	8
2,246	2,244	3	2	1	7
2,196	2,195	2	1	2	22
2,149	2,149	1	5	1	3
2,130	2,128	3	4	$\bar{1}$	15
2,094	2,097	2	2	2	1
2,072	2,073	4	2	0	10
2,062	2,062	3	3	1	15
2,025	2,024	2	0	$\bar{3}$	2
2,011	2,009	4	1	$\bar{2}$	3

Ces valeurs conduisent à : $a = 9,11_2$ Å
$b = 12,26_0$ Å
$c = 6,19_0$ Å
$\beta = 104°36'$

Le volume de la maille est alors $V = 669,2$ Å^3 .

Les extinctions systématiques satisfont aux conditions :

OkO pour k = 2n+1
hOl pour l = 2n+1 (n étant entier)

Nous en déduisons sans difficulté le groupe spatial $P2_1/a$ (23) .

Les raies observées sur le diagramme de poudre ont pu être indicées. Les résultats sont traduits dans le tableau 3 .

La densité mesurée à 20°C dans le bromobenzène est d_{exp} = 2,20 , ce qui conduit à un nombre de groupements formulaires Z = 2 . La densité calculée est alors $d_{théo}$ = 2,19 .

III.2.2 Décomposition de $K_2Zn(SO_4)_2$, 6 H_2O .

a/ Influence de la vitesse de chauffe.

La figure 11 indique l'évolution observée , lors d'expériences de thermogravimétrie, réalisées pour une même pression de vapeur d'eau et diverses montées de température .

Contrairement à ce que l'on a pu observer pour le sulfate de potassium-cobalt , aucun palier net n'apparaît dans ce cas , quelle que soit la vitesse de chauffe . On passe alors de manière continue de l'hexahydrate au sel anhydre . Seul un pseudo-palier , dont la position varie, traduit l'existence de deux étapes .

Contrairement aussi au cas de $K_2Co(SO_4)_2$, 6 H_2O , sous cette pression , on ne décèle aucun effet de l'évolution de la préparation .

b/ Influence de la pression de vapeur d'eau.

La courbe de thermogravimétrie (figure 12 , 1) indique nettement la présence d'un dihydrate , stable de 82°C à 110°C , pour une vitesse de chauffe de 70°C/h et une pression de vapeur d'eau de 36 torr .

Diagrammes de diffraction des rayons X

d obs. Å	Intensité
6,76	m
6,63	F
6,11	f
5,58	M
5,23	M
3,77	m
3,62	m
3,53	m
3,37	m
3,31	TF
3,24	M
3,14	F
3,06	f
2,98	m
2,89	f
2,85	m
2,74	m
2,68	f
2,64	F
2,40	f
2,30	f

Tableau 5

$K_2Zn(SO_4)_2$, $2\,H_2O$

d obs. Å	Intensité
7,71	F
5,95	f
5,14	m
5,04	m
4,43	m
4,37	M
4,22	Tf
4,04	m
3,69	Tf
3,67	m
3,52	M
3,44	M
3,39	m
3,32	m
3,20	m
3,14	TF
3,10	TF
3,03	F
2,96	M
2,87	f
2,84	f
2,80	F
2,73	M
2,67	F
2,56	m
2,52	M

Tableau 4

$K_2Zn(SO_4)_2$

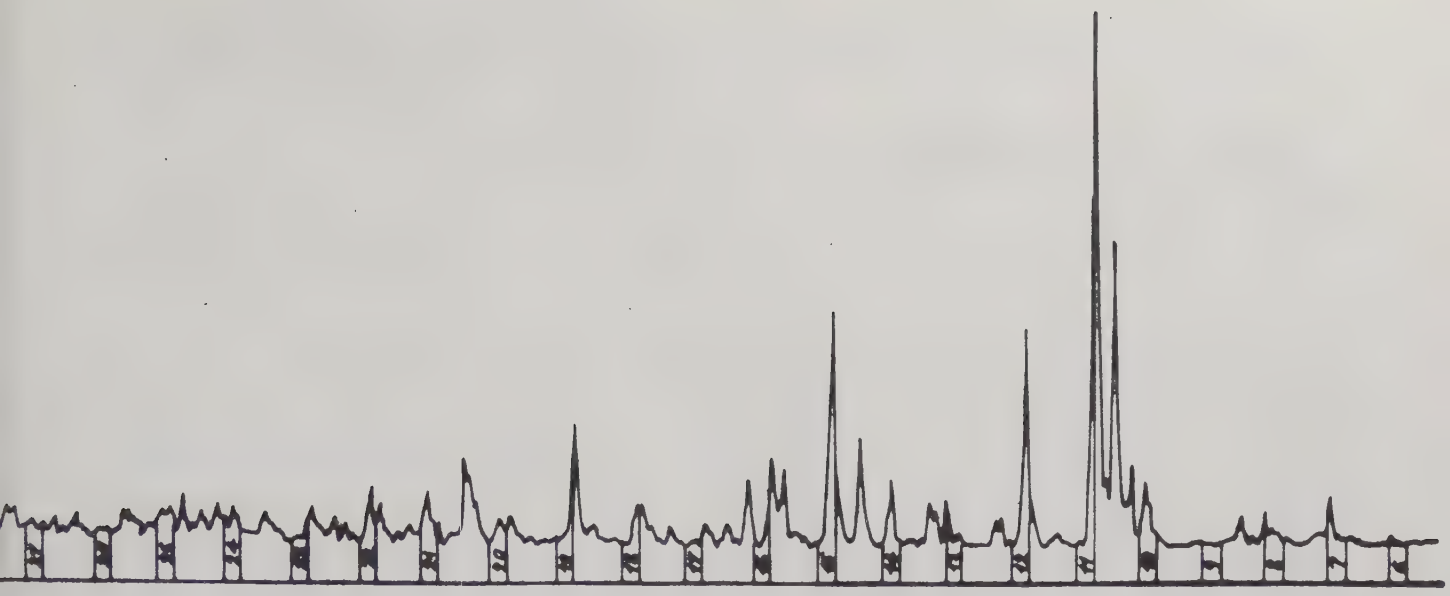


Figure 10 : Diffractogramme du sel $K_2Zn(SO_4)_2$, 6 H_2O

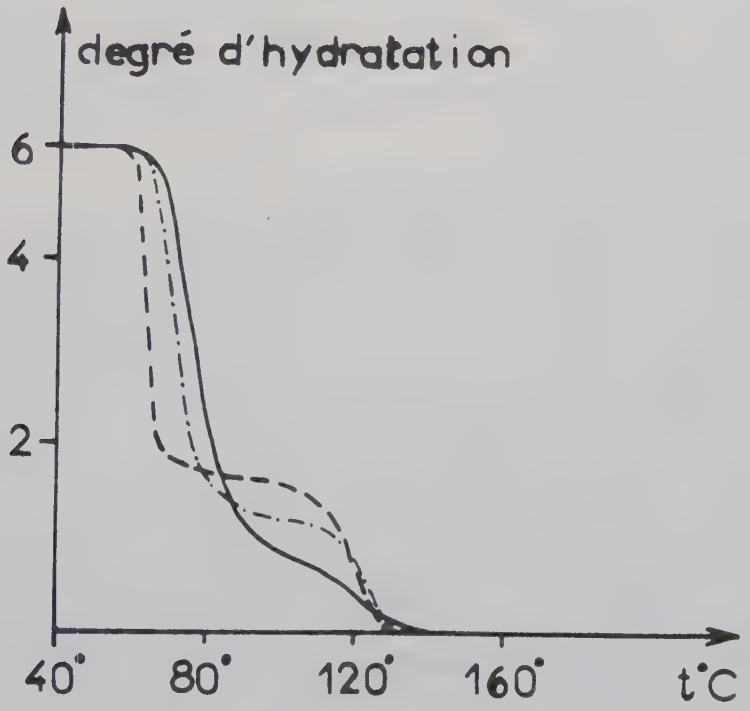
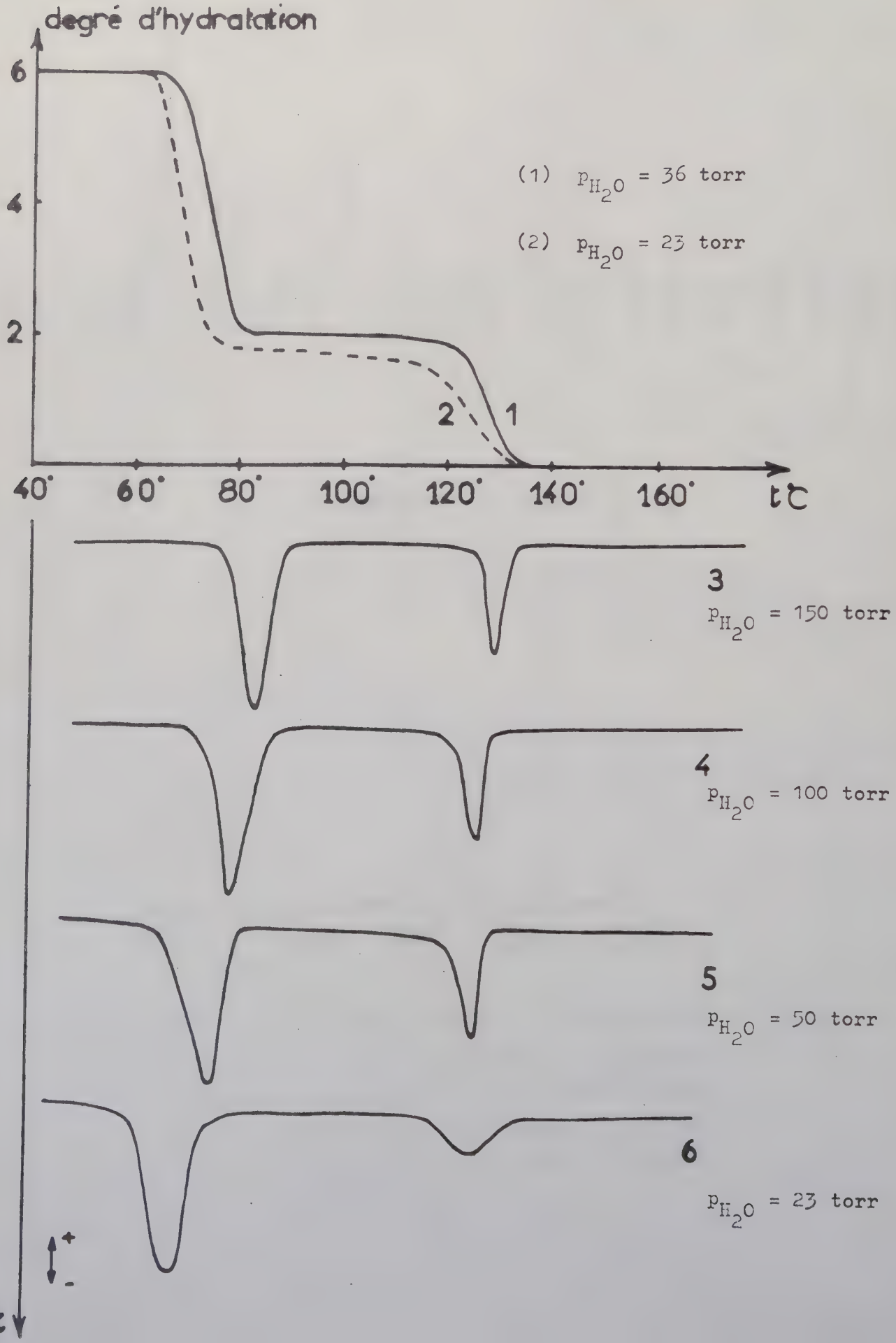


Figure 11 : Influence de la vitesse de chauffe sur la décomposition thermique de $K_2Zn(SO_4)_2$, 6 H_2O
prise d'essai : environ 3 mg.
pression de vapeur d'eau : 14 torr
vitesse de chauffe : — — — 4°C/h
—·—·— 20°C/h
——— 83°C/h

Figure 12 : Courbes de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle sous différentes pressions de vapeur d'eau.
échantillon $K_2Zn(SO_4)_2$, 6 H_2O ; prise d'essai : environ 4 mg.
vitesse de chauffe : 70°C/h.



Cette valeur correspond au seuil de pression permettant de caractériser, dans ces conditions, le dihydrate.

Des expériences d'analyse thermique différentielle réalisées à 150, 100 et 50 torr (figure 12, courbes 3-4-5) traduisent deux étapes bien séparées : $6 \rightarrow 2$; $2 \rightarrow 0$.

Pour des pressions inférieures, par exemple 23 torr, (figure 12, courbe 2), un pseudo-palier correspondant à une teneur en eau plus faible et non entière remplace le palier du dihydrate. Cette deuxième transition est alors marquée, en analyse thermique différentielle, par un pic arrondi, dont l'amplitude est liée à p_{H_2O} , à masses d'échantillons mises en jeu égales. Cela montre qu'il se forme un composé intermédiaire dans un état de cristallisation très imparfait.

Pour des pressions de vapeur d'eau élevées, $K_2Zn(SO_4)_2$ et $K_2Zn(SO_4)_2$, 2 H_2O sont bien cristallisés. Nous donnons dans les tableaux 4 et 5 les distances interréticulaires des produits isolés.

IV. DISCUSSION ET CONCLUSION

Des caractères déjà connus, pour les processus de déshydratation des sels simples de la série magnésienne (24,25), ont été à nouveau soulignés, à savoir :

- la pression de vapeur d'eau minimale, qui permet de mettre en évidence une suite d'équilibres monovariants, dans la dissociation thermique d'un hydrate, est liée sans conteste à la vitesse de chauffe. Ainsi, on peut penser que les faibles masses mises en jeu ne suppriment pas les effets des diffusions inter et intragranulaire pour des régimes de température linéairement croissante voisins de 60°C/h. En toute rigueur, ces réactions devraient être étudiées avec des montées de température infiniment lentes.

- l'influence, dans certains cas, de l'histoire antérieure du produit, et plus particulièrement ici, de l'existence de "sites" préparant le développement de la nouvelle phase. On constate de plus que des montées en température rapides (figure 7) semblent aboutir à une mauvaise préparation des germes, qui se développent pour fournir la nouvelle phase.

En ce qui concerne la nature des intermédiaires rencontrés, l'existence d'un dihydrate paraît certaine dans le cas de K-Co . Pour le sulfate de K-Zn, la réorganisation en vue de la formation du dihydrate est moins aisée que dans le cas du cobalt. L'obtention d'un dihydrate bien cristallisé nécessite une pression de vapeur d'eau assez élevée. Les différents essais effectués permettent d'expliquer les résultats de ROCCHICCIOLI, contestés par KOHLER et FRANKE : l'existence du dihydrate est essentiellement liée à la pression de vapeur d'eau et celle-ci est pratiquement incontrôlée par ces auteurs.

L'étude comparative, effectuée dans des conditions identiques, de la déshydratation de deux sels doubles $K_2Co(SO_4)_2$, 6 H_2O et $K_2Zn(SO_4)_2$, 6 H_2O nous a montré l'influence de la pression de vapeur d'eau, mais aussi l'aptitude supérieure du premier sel à conduire à un dihydrate mieux cristallisé que le second.

Les expériences réalisées pour des pressions de vapeur d'eau supérieures à celles usuellement mises en oeuvre, montrent qu'il est possible d'obtenir des dihydrates intermédiaires parfaitement cristallisés. Alors que les hexahydrates sont isotypes, d'après les spectres obtenus, il n'en est pas de même des deux dihydrates ou des deux composés anhydres isolés.

B. DECOMPOSITION DE $K_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O ET DE $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O

I. INTRODUCTION

Comme nous l'avons précisé, un des objectifs de nos études est l'identification des phases intermédiaires, ainsi que la détermination des facteurs influençant la cinétique de la réaction .

Dans l'essai précédent et dans d'autres que nous examinerons, nous avons souligné l'influence de la pression de vapeur d'eau lors de la dégradation thermique des sels doubles de type schoenite : $M^I_2\ M'^{II}(SO_4)_2$, 6 H_2O . Le comportement de $K_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O et celui de $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O étant peu différents, il nous a semblé intéressant de présenter simultanément les résultats concernant leur pyrolyse . Si des rayons ioniques voisins pour K^+ et Rb^+ (r_{K^+} = 1,33 Å, r_{Rb^+} = 1,48 Å) expliquent peut-être en partie l'analogie observée, nous pouvons souligner dès maintenant que le déroulement de la dégradation thermique est totalement différent lorsque l'on substitue l'ion Cs^+ (r_{Cs^+} = 1,69 Å) à l'ion K^+ (ou Rb^+) .

II. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

Le sel $K_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O a fait l'objet de nombreux travaux. A côté de ceux de TUTTON (26) , essentiellement relatifs à la morphologie des cristaux, nous retiendrons surtout ceux de HACKSPILL et KIEFFER (27) , DEMASSIEUX et FEDOROFF (28) , MALARD (13) consacrés à la pyrolyse de ce composé. Après une période d'induction, la déshydratation devient rapide à 60°C et conduit à un dihydrate. Les deux dernières molécules d'eau partent à 100°C et à 120°C, la dégradation est terminée. Ces auteurs ont examiné en outre les diagrammes de poudre des produits à différents degrés d'avancement de la réaction.

Postérieurement à ces travaux, KOHLER et FRANKE (15) considèrent, outre la décomposition et les relations d'isotypie existant entre les différents sels de formule $K_2M^{II}(SO_4)_2$, 6 H_2O , la formation à 69°C, à partir de la solution, non pas de l'hexahydrate, mais d'un hydroxysulfate vert : $Cu_3(OH)_4SO_4$.

Le diagramme d'équilibre du système $CuSO_4$– K_2SO_4– H_2O a été établi à 25°, 51° et 61°C par CAVEN et MITCHELL (29). Le sel double hexahydraté est seul mis en évidence, résultat qui est d'ailleurs confirmé par RICCI et FISCHER (30). Toutefois à 61°C, une légère hydrolyse est signalée et à cette température, un sel basique insoluble se dépose. Nous verrons plus loin que cette observation, de même que l'hydroxysulfate mentionné par KOHLER et FRANKE , peuvent s'expliquer. A notre connaissance, aucun travail ne caractérise dans ce système un domaine d'existence nettement défini pour le dihydrate .

Comme étude radiocristallographique, nous avons seulement relevé celle éffectuée, en même temps que nous, par RAY (31). Ce dernier en utilisant la méthode de LIPSON, a attribué au dihydrate $K_2Cu(SO_4)_2$,2 H_2O une maille orthorombique, dont les paramètres sont : a = 14,58 Å, b = 11,90 Å, c = 10,40 Å ; résultats différents de ceux que nous avons obtenus .

En ce qui concerne $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O , les données bibliographiques sont par contre, peu abondantes. Mise à part sa préparation , qui découle du diagramme d'équilibre du système ternaire $CuSO_4$– Rb_2SO_4– H_2O (32), les seuls résultats concernant sa pyrolyse sont, jusqu'ici, ceux de MALARD (13) et ceux publiés récemment par TEDENAC et COT (33). Ces auteurs soulignent l'existence d'un dihydrate, mais sans définir avec précision de domaine de stabilité.

Remarquons que cette dernière publication donne les caractéristiques cristallographiques de $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O et du composé $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 2 H_2O – résultats en bon accord avec les nôtres, mais postérieurs à notre étude sur $K_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O (34) . Aussi envisagerons - nous dans le second cas, principalement la pyrolyse de $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O.

Cet aperçu bibliographique permet de se rendre compte que, si pour les deux composés envisagés, l'existence du dihydrate est bien admise, certaines précisions méritaient néammoins d'être apportées. En effet, les travaux concernant la dégradation thermique des hexahydrates ont toujours été éffectués sur des masses trop importantes (de l'ordre de 300 à 500 mg) et sous des pressions mal définies. Nous avons souligné précédemment l'intérêt de meilleures conditions pour l'étude de telles réactions d'équilibre.

D'autre part, les données cristallographiques incertaines sur le dihydrate $K_2Cu(SO_4)_2$, 2 H_2O nous ont conduit à effectuer la préparation de monocristaux de ce composé et son étude radiocristallographique. Les paramètres proposés par RAY résultant uniquement de l'exploitation d'un spectre de poudre, la détermination du groupe d'espace notamment est assez délicate et sujette à caution.

III. PREPARATION ET CARACTERISATION DES HEXAHYDRATES

Les produits de départ : sulfate de potassium et sulfate de cuivre sont des produits commerciaux PROLABO , de qualité R.P; le sulfate de rubidium est un produit SCHUCHARDT . A 25°C, ces hexahydrates ont une solubilité congruente . La méthode de préparation, que nous avons retenue, est donc simple : elle consiste à dissoudre dans le minimum d'eau des quantités équimoléculaires des sulfates simples composants. Au bout de quelques jours, les premiers cristaux apparaissent. L'eau-mère est éliminée par filtration et une recristallisation est effectuée dans les mêmes conditions.

Nous avons mis en évidence par ailleurs (35) l'isotypie entre $K_2Zn(SO_4)_2$, 6 H_2O et $K_2Co(SO_4)_2$, 6 H_2O . Il faut leur attribuer une maille monoclinique, groupe spatial $P2_1/a$. Nous avons recherché s'il n'existait pas d'analogie entre les diffractogrammes précédemment obtenus et ceux correspondant à $K_2Cu(SO_4)_2$,6 H_2O . Cette comparaison nous permet de penser que ces sels sont isotypes . Profitant de cette parenté, nous avons pu indicer sans difficulté les premières raies du diagramme de poudre obtenu sur film avec le montage SEEMANN-BOHLIN par transmission , ou bien à l'aide du diffractomètre C.G.R. (montage par réflexion).
D'autre part, un programme d'affinement par moindres carrés nous a permis d'améliorer légèrement la précision dans la détermination des paramètres. Les résultats sont consignés dans le tableau 6 , qui donne les indices des premières raies observées , ainsi que les valeurs calculées pour les distances interréticulaires à partir des paramètres provenant de l'affinement, qui sont :

$a = 9,11_3$ Å $b = 12,13_4$ Å $c = 6,19_2$ Å $\beta = 104° 28'$

$V = 663,0$ Å^3

La densité mesurée à 20°C, dans le bromobenzène, est

Tableau 6

Dépouillement du diagramme de poudre

$K_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O

d obs. Å	d calc. Å	h k l	Intensité
6,09	6,06	0 2 0	9
6,02	5,99	0 0 1	2
5,39	5,37	0 1 1	7
5,13	5,12	1 1 $\bar{1}$	5
5,01	4,99	1 2 0	3
4,44	4,41	2 0 0	10
4,26	4,26	0 2 1	21
4,19	4,19	1 1 1	73
4,14	4,13	1 2 $\bar{1}$	16
	4,14	2 1 0	
4,07	4,07	2 0 $\bar{1}$	72
3,85	3,85	2 1 $\bar{1}$	2
3,68	3,67	1 3 0	100
3,59	3,59	1 2 1	7
3,56	3,56	2 2 0	13
3,35	3,35	0 3 1	6
3,29	3,29	1 3 $\bar{1}$	11
3,189	3,186	2 0 1	17
3,082	3,084	2 1 1	10
3,035	3,030	0 4 0	19
2,978	2,979	2 3 0	42
	2,984	1 1 $\bar{2}$	
2,909	2,907	0 1 2	< 1
2,855	2,856	3 1 0	15
2,820	2,822	2 2 1	43
2,743	2,746	1 2 $\bar{2}$	11

Tableau 6 (suite et fin)

$K_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O

d obs. Å	d calc. Å	h	k	l	Intensité
2,708	2,704	0	4	1	1
2,692	2,686	0	2	2	2
2,669	2,671	1	4	$\bar{1}$	15
2,649	2,649	3	2	$\bar{1}$	14
2,557	2,562	2	2	$\bar{2}$	5
2,505	2,507	1	4	1	11
	2,504	2	3	1	
2,377	2,377	3	3	0	25
	2,375	3	1	$\bar{2}$	
2,340	2,337	1	5	0	2
2,247	2,247	0	5	1	9
2,194	2,194	2	1	2	23
2,127	2,124	2	5	0	10
2,082	2,082	2	5	$\bar{1}$	2
2,066	2,069	3	3	1	12
2,030	2,032	1	1	$\bar{3}$	< 1
2,019	2,018	2	0	$\bar{3}$	1
	2,020	0	6	0	
1,967	1,969	1	6	0	< 1
1,912	1,914	0	6	1	2
1,883	1,884	0	5	2	5
1,869	1,870	3	5	0	6
1,854	1,854	3	1	2	7
1,832	1,830	4	2	1	5
1,810	1,811	4	4	$\bar{1}$	5

Tableau 7

Dépouillement du diagramme de poudre

$Rb_2Cu(SO_4)_2, 6\ H_2O$

d obs. Å	d calc. Å	h k l	Intensité
7,28	7,23	1 1 0	f
5,22	5,20	1 1 $\bar{1}$	Tf
4,47	4,46	2 0 0	m
4,31	4,30	0 2 1	m
	4,20	1 2 $\bar{1}$	
4,20	4,19	1 1 1	F
	4,20	2 1 0	
4,15	4,14	2 0 $\bar{1}$	F
3,93	3,93	2 1 $\bar{1}$	f
3,74	3,74	1 3 0	TF
3,62	3,61	1 2 1	m
	3,62	2 2 0	
3,345	3,343	1 3 $\bar{1}$	m
3,199	3,197	2 0 1	M
3,097	3,095	2 1 1	M
3,089	3,087	0 4 0	M
3,026	3,025	1 3 1	F
	3,025	2 3 0	
3,008	2,999	0 0 2	F
	3,008	1 1 $\bar{2}$	
	2,914	0 1 2	
2,915	2,917	1 4 0	m
	2,916	3 1 $\bar{1}$	
	2,921	2 3 $\bar{1}$	
2,893	2,892	3 1 0	m
2,864	2,865	2 0 $\bar{2}$	M
2,840	2,839	2 2 1	M
2,771	2,771	1 2 $\bar{2}$	f
2,746	2,745	0 4 1	M
2,718	2,718	1 4 $\bar{1}$	m
2,697	2,697	0 2 2	m

Tableau 7 (suite et fin)

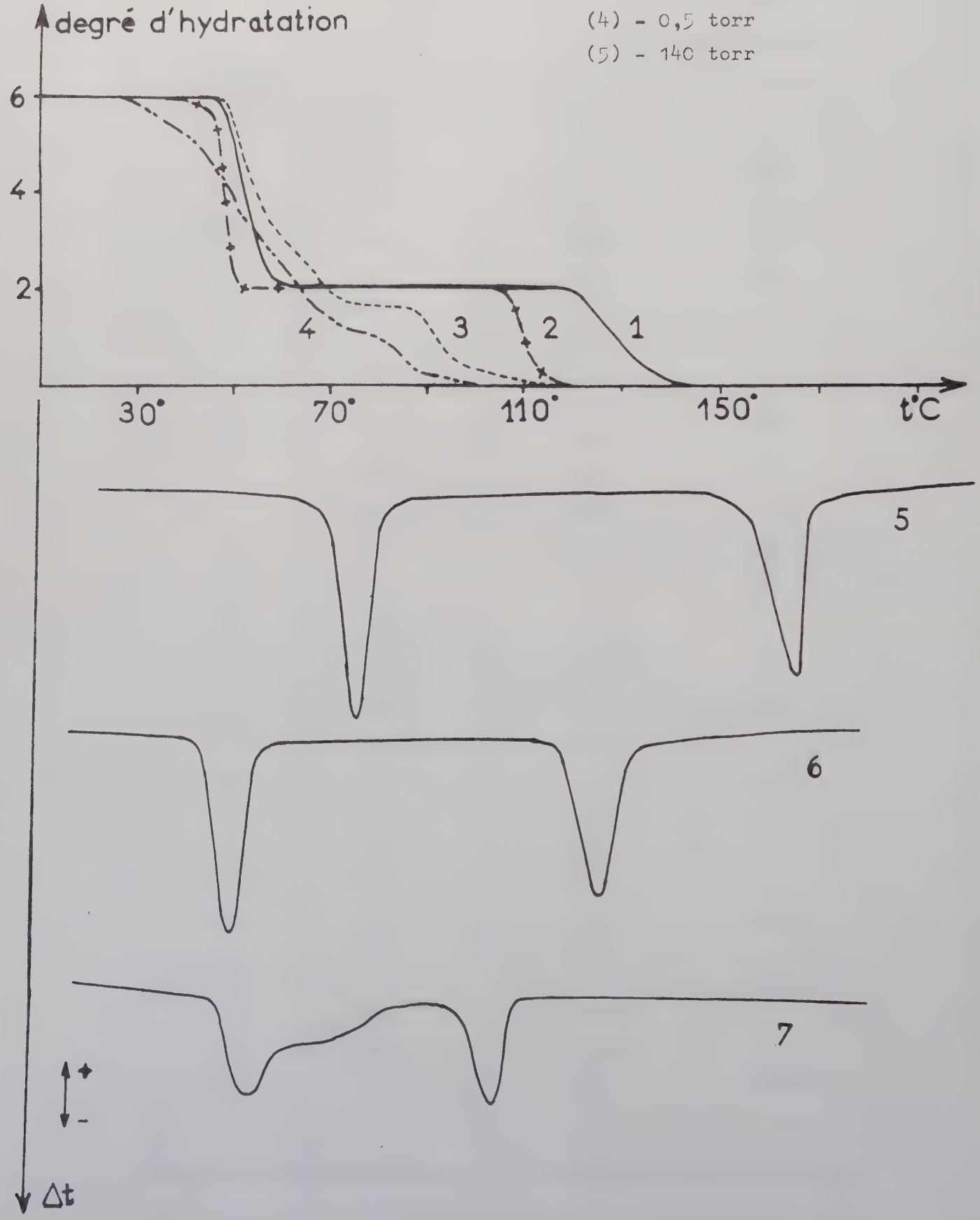
$Rb_2Cu(SO_4)_2, 6\ H_2O$

d obs. Å	d calc. Å	h k l	Intensité
2,680	2,680	3 2 0	f
2,597	2,599	2 2 $\bar{2}$	m
2,538	2,538	2 4 0	m
	2,538	1 4 1	
2,524	2,525	2 3 1	m
2,475	2,476	2 4 $\bar{1}$	M
	2,474	1 3 $\bar{2}$	
	2,417	3 1 $\bar{2}$	
2,421	2,426	1 2 2	M
	2,423	0 3 2	
	2,424	3 3 $\bar{1}$	
2,298	2,300	4 0 $\bar{1}$	f
2,284	2,288	3 2 $\bar{2}$	M
	2,284	0 5 1	
2,258	2,260	4 1 $\bar{1}$	f
2,252	2,254	3 2 1	f
	2,222	1 3 2	
2,228	2,231	4 0 0	m
	2,230	2 0 2	
2,219	2,220	2 4 1	M
	2,160	1 5 1	
2,158	2,160	2 5 0	m
	2,156	4 2 $\bar{1}$	
2,149	2,151	0 4 2	m
	2,152	3 4 $\bar{1}$	
2,119	2,114	3 3 $\bar{2}$	M
	2,120	2 5 $\bar{1}$	
	2,097	2 2 2	
2,096	2,099	2 4 $\bar{2}$	M
	2,098	4 2 0	

Figure 13 : Courbes de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle ; échantillon $K_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O

prise d'essai : environ 4 mg ; vitesse de chauffe : 60°C/h.

pression de vapeur d'eau : (1),(6) - 25 torr
(2) - 7 torr
(3),(7) - 2 torr
(4) - 0,5 torr
(5) - 140 torr



$d_{exp.}$ = 2,18 , ce qui conduit à un nombre de groupements formulaires Z = 2. La densité calculée est alors $d_{théo.}$ = 2,20 .

Des extinctions systématiques correspondant aux plans 0k0 et h0l avec k = 2n+1 et h = 2n+1 (n étant entier), on vérifie l'appartenance au groupe spatial $P2_1/a$.

La caractérisation de $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O a été conduite de façon similaire : les diagrammes de poudre des composés $M^ICu(SO_4)_2$, 6 H_2O avec M^I = K , Rb ; obtenus sur film avec un montage SEEMANN-BOHLIN par transmission, révélant une isotypie étroite entre ces deux hexahydrates. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de TEDENAC et COT (33) , qui ont notamment précisé les paramètres cristallographiques des sels de la même famille, quand le cation monovalent est NH_4^+ ou Rb^+ .

Les paramètres de la maille , déterminés après affinement , sont pour $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O :

$a = 9,25_7$ Å $b = 12,34_6$ Å $c = 6,22_0$ Å $\beta = 105° 23'$

$V = 685,3$ Å^3

Nous donnons dans le tableau 7, l'indexation du diagramme de poudre.

La densité, mesurée dans les mêmes conditions que précédemment , est $d_{exp.}$ = 2,57 (Z=2 et $d_{théo.}$ = 2,58) .

IV. ETUDE DE LA DESHYDRATATION

Avant d'examiner successivement la décomposition thermique des hexahydrates, soulignons que les dihydrates $K_2Cu(SO_4)_2$,2 H_2O et $Rb_2Cu(SO_4)_2$,2 H_2O sont facilement isolés, même en atmosphère non contrôlée, ce dont rend compte le bilan bibliographique . On peut donc s'attendre à ce que le seuil de pression en-dessous duquel la déshydratation s'effectue avec apparition d'une phase "amorphe" se situe dans le domaine des faibles pressions de vapeur d'eau - résultat qui sera effectivement confirmé .

IV.1 $K_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O

La courbe de thermogravimétrie (figure 13 , 1) présente

Dépouillement du diagramme de poudre

$K_2Cu(SO_4)_2$

Tableau 8

d obs. Å	Intensité	d obs. Å	Intensité
7,66	100	2,895	18
5,81	8	2,877	4
5,14	13	2,827	7
5,04	23	2,755	10
4,60	2	2,724	58
4,44	16	2,698	68
4,40	31	2,654	35
4,38	13	2,589	9
4,24	12	2,574	8
3,87	10	2,560	10
3,55	17	2,545	32
3,48	43	2,534	13
3,42	6	2,527	5
3,39	61	2,472	9
3,35	46	2,464	7
3,32	39	2,443	7
3,152	93	2,326	6
3,106	97	2,302	6
2,925	65	2,279	16
2,913	52	2,272	9

deux paliers bien caractérisés ; l'un s'étendant de 60° à 115°C , l'autre débutant à 138°C pour une pression de vapeur d'eau de 25 torr et une vitesse de chauffe de 60°C/h.
La première perte de masse correspond à la réaction:

$$K_2Cu(SO_4)_2,\ 6\ H_2O \longrightarrow K_2Cu(SO_4)_2,\ 2\ H_2O + 4\ H_2O$$

la seconde à la réaction :

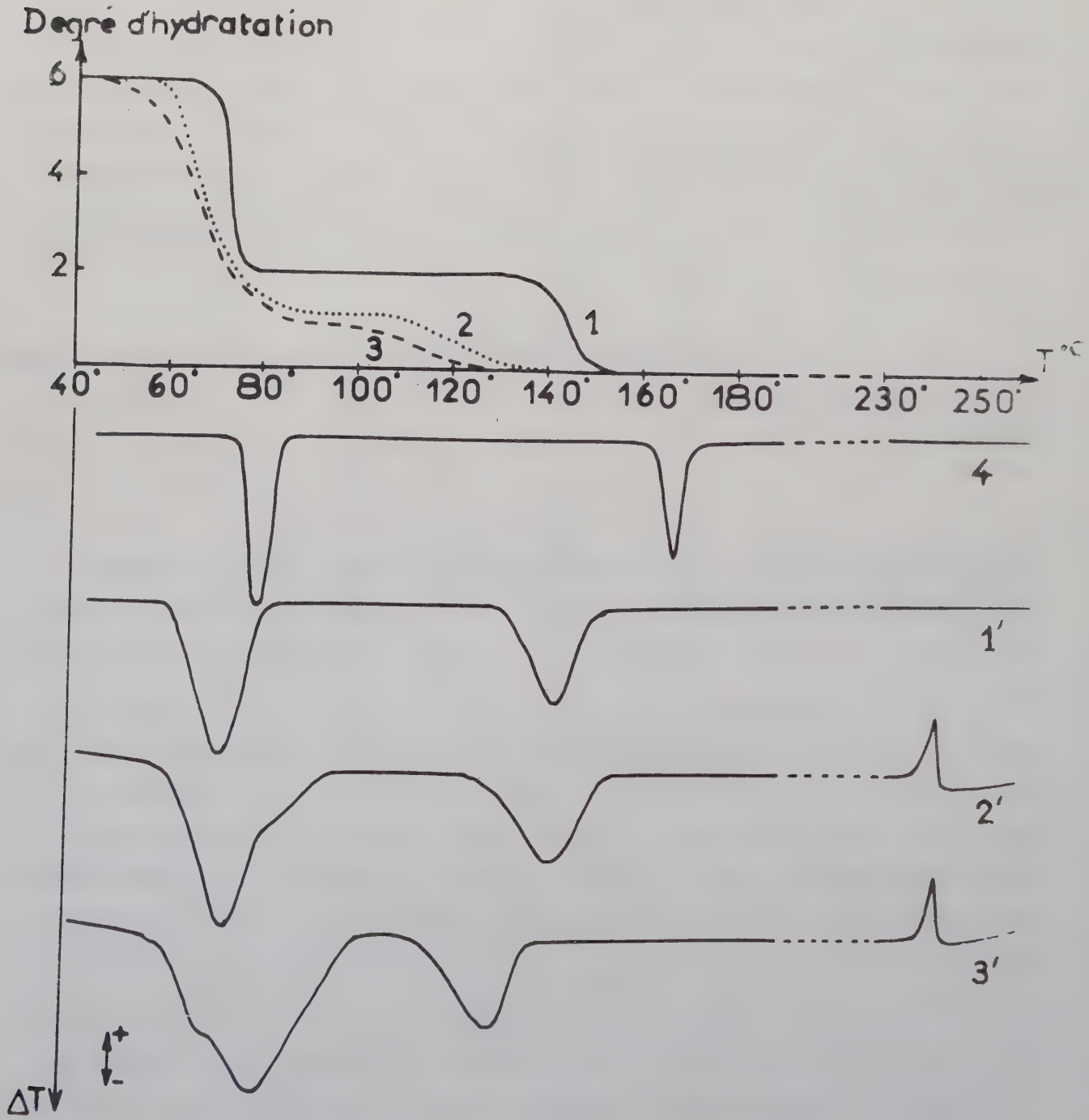
$$K_2Cu(SO_4)_2,\ 2\ H_2O \longrightarrow K_2Cu(SO_4)_2 + 2\ H_2O$$

L'analyse thermique différentielle réalisée dans les mêmes conditions (figure 13 , courbe 6) montre aussi nettement la présence de cette phase intermédiaire . On attribue aisément le premier pic à la transformation 6 ⟶ 2 et le deuxième à la transition 2 ⟶ 0 . Le passage de l'hexahydrate au dihydrate s'effectue de façon rapide, ce qui se traduit par un signal aigu . Ces courbes prouvent que l'on peut isoler à l'état pur, le dihydrate . Le corps ainsi obtenu est assez bien cristallisé, comme en témoigne le cliché de rayons X .

Des expériences réalisées sous des pressions de vapeur d'eau plus élevées (figure 13, courbe 5) ne font pas apparaître d'autres intermédiaires. Par contre, les thermogrammes obtenus pour de faibles pressions de vapeur d'eau (figure 13, courbes 3 - 7) ne traduisent nullement l'existence d'un hydrate intermédiaire défini . Ainsi pour p_{H_2O}= 2 torr, le palier du dihydrate se trouve remplacé par un pseudo-palier correspondant à une teneur en eau plus faible et non entière . Pour des pressions encore inférieures , on passe de manière continue de l'hexahydrate au sel anhydre.

Une étude de proche en proche nous a permis d'établir que , pour une vitesse de chauffe d'environ 60°C/h , le seuil de pression en-dessous duquel la réaction s'effectue avec formation de phase "amorphe" se situe vers 7 torr (courbe 2) . La valeur assez faible de la pression de vapeur d'eau explique cette obtention aisée du dihydrate lors d'expériences gouvernées par le régime diffusionnel intergranulaire. CARAPEZZA et RIVA DI SANSEVERINO (36) ont ainsi retrouvé récemment, lors de la déshydratation thermique dans l'air d'un échantillon naturel de cyanochroïte ou de cristaux de $K_2Cu(SO_4)_2,\ 6\ H_2O$ synthétiques, un domaine d'existence du dihydrate en bon accord avec celui que nous avons déjà défini. Mais ces auteurs ne prennent aucune précaution quant à la masse de produit mise en jeu ou

Figure 14 : Courbes de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle
échantillon $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O ; prise d'essai : environ 4 mg.
vitesse de chauffe : 60°C/h.
pression de vapeur d'eau : (1) et (1') - 25 torr
(2) et (2') - 8 torr
(3) et (3') - 3 torr
(4) - 100 torr



à la nature de l'atmosphère gazeuse .

Le sel anhydre $K_2Cu(SO_4)_2$ n'a pu être obtenu jusqu'ici qu'à l'état pulvérulent . Son état de cristallisation est fonction des conditions de préparation. A pression égale, le produit provenant de la thermolyse de monocristaux de dihydrate est mieux cristallisé que celui formé par dégradation de l'hexahydrate dans les mêmes conditions .Nous donnons dans le tableau 8 les distances interréticulaires du produit isolé .

L'évolution à plus haute température de $K_2Cu(SO_4)_2$, suivie simultanément par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle ne montre pas de perte de poids avant un signal aigu vers 500°C, correspondant à la fusion du sulfate double anhydre .

IV. 2 $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O

Les échantillons examinés ont été préparés en milieu aqueux neutre .

Le comportement thermique de $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O est schématisé sur la figure 14 . La courbe de thermogravimétrie (1) indique nettement la présence d'un dihydrate, stable de 81° à 131°C, pour une pression de vapeur d'eau de 25 torr . La courbe d'analyse thermique différentielle, réalisée dans les mêmes conditions (1') , fait apparaître deux signaux : on attribue le premier pic à la transformation 6 ⟶ 2 et le deuxième à la transition 2 ⟶ 0 . Pour des pressions de vapeur d'eau plus élevées (courbe 4), aucun autre intermédiaire n'est mis en évidence. Par contre, les thermogrammes obtenus pour de faibles pressions de vapeur d'eau (figure 14, courbes 2 et 2' ; 3 et 3') ne traduisent nullement l'existence d'un hydrate intermédiaire défini. Ainsi, pour p_{H_2O}= 8 torr , le palier du dihydrate se trouve remplacé par un pseudo-palier, correspondant à une teneur en eau plus faible et non entière, variable suivant le domaine de pression considéré. Sous l'effet de l'élévation progressive de la température, il se produit une recristallisation lente de la phase $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 2 H_2O , coexistant alors avec le sulfate double anhydre.
Après les deux transformations endothermiques précédemment mentionnées, un processus exothermique aux environs de 240°C correspond à la recristallisation de la phase anhydre amorphe, obtenue dans ces conditions.

Le processus de déshydratation de $Rb_2Cu(SO_4)_2$, $6H_2O$ se

Dépouillement du diagramme de poudre

$Rb_2Cu(SO_4)_2$

Tableau 9

d obs. Å	Intensité	d obs. Å	Intensité
7,04	m	2,942	M
6,91	M	2,858	m
5,52	m	2,842	m
4,68	m	2,816	f
4,22	m	2,718	m
4,16	m	2,664	m
4,11	f	2,551	m
4,07	F	2,502	M
3,81	m	2,453	m
3,75	F	2,425	m
3,71	m	2,403	f
3,35	m	2,393	m
3,22	TF	2,337	m
3,190	M	2,317	f
3,150	M	2,260	m
3,060	m	2,223	m
2,984	f		

fait donc également en deux étapes :

$$Rb_2Cu(SO_4)_2,\ 6\ H_2O \longrightarrow Rb_2Cu(SO_4)_2,\ 2\ H_2O + 4\ H_2O$$

$$Rb_2Cu(SO_4)_2,\ 2\ H_2O \longrightarrow Rb_2Cu(SO_4)_2 + 2\ H_2O$$

Le domaine de stabilité de $Rb_2Cu(SO_4)_2,\ 2\ H_2O$ est comparable à celui de $K_2Cu(SO_4)_2,\ 2\ H_2O$. Seul l'existence, pour de faibles pressions de vapeur d'eau, d'un processus rapide de recristallisation de la phase anhydre $Rb_2Cu(SO_4)_2$ différencie le comportement thermique de ces deux hexahydrates.

Le sulfate double anhydre $Rb_2Cu(SO_4)_2$ n'a pu être obtenu jusqu'ici qu'à l'état pulvérulent . Il a été caractérisé par son diagramme de diffraction X . Le tableau 9 regroupe les distances interréticulaires du composé isolé .

V. PREPARATION ET ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $K_2Cu(SO_4)_2,\ 2\ H_2O$

Des essais de cristallisation poursuivis à une température voisine de 70°C , à partir d'une solution contenant des proportions sensiblement équimoléculaires des sulfates simples composants , légèrement alcoolisée, nous ont permis de préparer des monocristaux de dihydrate, qui se présentent sous forme d'aiguilles transparentes. La stabilité des cristaux ainsi recueillis est d'autant meilleure que l'évaporation isotherme est conduite plus lentement.

A partir du système ternaire $K_2SO_4 - CuSO_4 - H_2O$, il est également possible de mettre en évidence , sensiblement dans le même domaine de température, un hydroxysel double monohydraté $KCu_2(OH)(SO_4)_2,\ H_2O$, composé que nous étudierons en détail par la suite .

Les paramètres cristallins du dihydrate $K_2Cu(SO_4)_2,\ 2\ H_2O$ ont été déterminés par les méthodes du cristal tournant et de WEISSENBERG , en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre . Les cristaux sont allongés selon [001] et sont souvent mâclés . Les diagrammes de WEISSENBERG correspondant à une rotation du cristal autour de [100] et [001] conduisent à la détermination du système monoclinique . Nous avons vérifié l'existence d'un

Tableau 10

Dépouillement du diagramme de poudre

$K_2Cu(SO_4)_2$, 2 H_2O

d obs. Å	d calc. Å	h k l	Intensité
12,04	12,02	1 0 0	5
7,80	7,77	1 1 0	✱ 12
6,16	6,14	0 1 1	23
6,03	6,01	2 0 0	33
5,38	5,35	1 1 1	3
5,18	5,17	2 1 0	9
4,68	4,68	1 2 0	4
4,38	4,41	2 1 $\bar{1}$	✱ 5
4,21	4,24	0 2 1	40
3,96	3,95	1 2 $\bar{1}$	3
3,84	3,86	0 0 2	35
3,72	3,72	3 1 0	35
3,61	3,61	0 1 2	17
3,51	3,52	1 1 $\bar{2}$	7
3,41	3,41	2 2 1	9
3,29	3,28	3 1 1	✱ 10
3,16	3,15	2 0 2	100
	3,14	3 2 0	
3,10	3,10	0 3 1	11
3,07	3,07	0 2 2	46
3,008	3,010	2 1 2	43
	3,006	4 0 0	
2,985	2,983	1 3 1	20
2,949	2,951	2 3 0	64
2,867	2,864	3 2 1	✱ 4
2,687	2,689	3 0 2	11
2,587	2,586	3 3 0	9
	2,586	4 2 0	

Tableau 10 (suite et fin)

$K_2Cu(SO_4)_2$, 2 H_2O

d obs. Å	d calc. Å	h	k	l	Intensité
2,503	2,504	3	2	$\bar{2}$	7
2,426	2,426	3	3	1	10
	2,411	1	1	3	
2,409	2,410	4	2	1	14
	2,406	5	0	0	
2,375	2,377	3	2	2	29
	2,378	1	4	$\bar{1}$	
2,253	2,252	2	1	3	12
2,199	2,199	5	1	1	# 6
2,177	2,122	0	4	2	16
2,101	2,103	1	4	$\bar{2}$	26
	2,102	2	2	3	
2,000	2,002	1	3	$\bar{3}$	11
	2,003	6	0	0	
1,881	1,880	4	2	$\bar{3}$	15
1,804	1,804	0	2	4	5
1,794	1,791	5	1	$\bar{3}$	13
1,756	1,754	2	4	$\bar{3}$	2
1,745	1,746	5	4	0	5
	1,724	6	3	0	
1,723	1,721	6	2	$\bar{2}$	14
	1,723	5	4	$\bar{1}$	
1,715	1,716	7	0	0	13
	1,708	2	5	2	
1,707	1,706	6	1	2	15
	1,704	4	4	2	
	1,705	6	3	$\bar{1}$	
1,658	1,658	4	5	$\bar{1}$	# 9
1,627	1,626	7	2	0	8

plan de symétrie et d'un axe binaire perpendiculaire à ce plan, sur les diagrammes de LAUE.

Les paramètres, déterminés après affinement, sont :

$a = 12,05_6$ Å $\quad b = 10,17_2$ Å $\quad c = 7,74_5$ Å $\quad \beta = 93° 54'$

$V = 949,8$ Å^3

Des extinctions systématiques sur 0k0 pour k = 2n+1 et sur h0l pour l = 2n+1 , on en déduit le groupe spatial $P2_1/c$. Ces résultats expliquent l'attribution par RAY d'une maille orthorombique pour ce composé .

La densité mesurée à 20°C avec le bromobenzène comme liquide pycnométrique est $d_{exp.} = 2,49$, ce qui conduit à un nombre de groupements formulaires Z = 4 .
La densité calculée est alors $d_{théo.} = 2,44$.

La connaissance des paramètres nous a permis d'indicer les raies du diagramme de poudre . Le tableau 10 donne les distances interréticulaires de ce composé : une colonne est réservée aux valeurs expérimentales , une autre aux valeurs calculées après affinement . Les indices hkl sont indiqués ainsi que les intensités relatives des raies .

De tous les dihydrates que nous avons pu isoler par décomposition thermique, $K_2Cu(SO_4)_2, 2\ H_2O$ et $Rb_2Cu(SO_4)_2, 2\ H_2O$ sont ceux que nous avons obtenus le plus facilement . Si les dihydrates précédemment isolés : $K_2Co(SO_4)_2, 2\ H_2O$ et $K_2Zn(SO_4)_2, 2\ H_2O$ ne présentent aucune parenté , $K_2Cu(SO_4)_2, 2\ H_2O$ et $Rb_2Cu(SO_4)_2, 2\ H_2O$ apparaissent comme isotypes (34) - résultats en accord avec ceux de TEDENAC et COT . Tenant compte de ce caractère, nous avons pu déterminer les paramètres de la maille (tableau 11) et indicer les raies du diagramme de poudre (tableau 12).

$Rb_2Cu(SO_4)_2, 2\ H_2O$	
système	monoclinique
groupe d'espace	$P2_1/c$
a (Å)	$12,29_3$
b (Å)	$10,31_3$
c (Å)	$7,83_8$
β	92° 46'

Tableau 11.

Tableau 12

Dépouillement du diagramme de poudre

$Rb_2Cu(SO_4)_2, 2\ H_2O$

d obs. Å	d calc. Å	h	k	l	Intensité
6,20	6,23	0	1	1	f
6,11	6,14	2	0	0	f
4,73	4,75	1	2	0	M
4,12	4,09	3	0	0	M
	4,09	1	2	$\bar{1}$	
4,00	4,03	1	2	1	f
3,89	3,91	0	0	2	f
3,78	3,78	1	0	$\bar{2}$	M
	3,80	3	1	0	
3,65	3,66	0	1	2	M
3,55	3,57	2	2	$\bar{1}$	f
	3,55	1	1	$\bar{2}$	
	3,48	2	2	1	
3,46	3,48	3	1	$\bar{1}$	f
	3,46	1	1	2	
3,34	3,36	3	1	1	m
3,19	3,20	2	1	$\bar{2}$	TF
	3,20	3	2	0	
3,13	3,12	0	2	2	f
	3,14	0	3	1	
3,09	3,08	2	1	2	F
3,07	3,06	1	3	$\bar{1}$	f
	3,07	4	0	0	
3,050	3,050	1	2	$\bar{2}$	M
3,011	3,007	3	2	$\bar{1}$	m
2,994	3,000	2	3	0	m
2,984	2,994	1	2	2	F
2,827	2,824	2	2	$\bar{2}$	m
	2,823	2	3	$\bar{1}$	

Tableau 12 (suite et fin)

$Rb_2Cu(SO_4)_2, 2\ H_2O$

d obs. Å	d calc. Å	h k l	Intensité
2,757	2,762	3 0 2	f
2,738	2,738	2 2 2	f
2,713	2,713	4 1 1	Tf
	2,523	1 4 0	
2,526	2,527	3 2 $\bar{2}$	M
	2,530	0 1 3	
	2,532	4 2 $\bar{1}$	
2,511	2,511	1 3 2	f
2,466	2,472	3 3 1	f
	2,469	4 2 1	
2,449	2,449	0 4 1	f
	2,455	1 1 3	
	2,406	4 1 $\bar{2}$	
2,412	2,409	2 3 $\bar{2}$	M
	2,409	1 4 $\bar{1}$	
2,391	2,394	1 4 1	m
	2,389	5 1 0	
2,284	2,289	4 3 0	m
	2,287	2 4 $\bar{1}$	
2,272	2,270	1 2 3	m
	2,216	3 3 $\bar{2}$	
2,218	2,219	4 3 $\bar{1}$	m
	2,217	5 2 0	
2,209	2,209	2 2 $\bar{3}$	m
2,130	2,130	1 4 $\bar{2}$	M
	2,127	5 0 $\bar{2}$	
2,087	2,087	3 4 1	M
	2,083	5 1 $\bar{2}$	

Le volume de la maille est alors : 992,5 $Å^3$.
La densité mesurée dans les mêmes conditions que précédemment est :
$d_{exp.} = 3,06$ ($Z = 4$; $d_{théo.} = 3,07$).

Nous constatons que la substitution du potassium par le rubidium se traduit par une augmentation du volume de la maille.

VI. CONCLUSION

Cette étude nous a permis, d'une part d'isoler deux phases intermédiaires jusqu'ici mal définies ainsi que les sels anhydres, d'autre part de faire ressortir l'intérêt des dispositifs permettant de travailler sur de faibles masses, soumises à une pression de vapeur d'eau contrôlée, pour étudier finement les processus de dissociation thermique d'hydrates pouvant conduire à des équilibres monovariants. Nous avons pu en effet montrer que, suivant les conditions de déshydratation , il est possible de mettre en évidence un dihydrate bien cristallisé ou une phase amorphe.

Par ailleurs, le sel double hydraté $K_2Cu(SO_4)_2$, 2 H_2O ayant été obtenu à l'état de monocristaux, le système cristallin et les paramètres ont été précisés.

L'isotypie des sulfates hexahydratés et dihydratés de rubidium et de cuivre avec leurs homologues du potassium, a rendu possible l'indexation du diagramme de poudre de chacun de ces sels.

Alors que les hexahydrates et les dihydrates sont isotypes, les spectres obtenus montrent qu'il n'en est pas de même de leurs composés anhydres.

C. DECOMPOSITION DE $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3$, 2 H_2O ET DE $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O

I. INTRODUCTION

Le sulfate de cuivre forme avec les sulfates alcalins, des sels doubles de formule $M^I_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O . Après avoir présenté les résultats obtenus avec l'ion potassium et l'ion rubidium, nous abordons maintenant une étude similaire avec l'ion Cs^+ . Nous verrons que dans ce cas, les phénomènes mis en évidence sont plus complexes.

Les sections isothermes du système ternaire Cs_2SO_4– $CuSO_4$– H_2O ne sont pas connues : aussi avons-nous tenté de séparer les sels doubles éventuellement susceptibles de se former pour examiner ensuite leurs mécanismes de décomposition thermique . Il a été possible d'isoler jusqu'ici, des monocristaux de sulfate double hexahydraté et des cristaux , qui se différencient des précédents par la couleur et l'habitus cristallographique . Cette nouvelle phase, observée aux environs de 80°C, s'avère être un hydroxysel hydraté de césium et de cuivre .

A une température voisine de 30°C, le sulfate double $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O est obtenu très facilement . Seul ce dernier composé a été mis en évidence par différents auteurs (26, 37, 38) et TUTTON en réalisa la première étude morphologique . La pyrolyse de ce sel a été suivie à l'air , de 20° à 1000°C par MALARD (13), à l'aide d'une thermobalance CHEVENARD (vitesse de chauffe 150°C/h , prise d'essai de l'ordre de 500 mg) . Les courbes de thermogravimétrie enregistrées indiqueraient la formation d'un dihydrate et d'un sel anhydre stable de 200° à 750°C .

Les hexahydrates du type $M^I_2 Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O (M = NH_4^+ , Rb^+ , K^+ , Cs^+) ont fait par ailleurs l'objet de plusieurs études physico-chimiques , parmi lesquelles nous citerons celles de BLEANEY et al. (39, 40) en résonance paramagnétique électronique .

Les renseignements concernant le sulfate hexahydraté de césium et de cuivre sont donc très restreints. L'existence d'un dihydrate

est certes soulignée, mais son domaine de stabilité et son identification ne sont pas précisés . D'autre part, les travaux concernant la dégradation thermique ont été effectués sur des masses trop importantes , sous des pressions mal définies, et nous avons déjà souligné , ainsi que d'autres auteurs (8, 41 - 44) , l'intérêt de meilleures conditions pour l'examen de réactions, conduisant dans un certain domaine de pression à des équilibres monovariants. Quant à la nouvelle phase $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3$, 2 H_2O , celle-ci n'est mentionnée dans aucune publication .

Nous nous proposons, au cours du présent chapître, de déterminer avec précision les paramètres cristallins de l'hexahydrate . Nous effectuerons l'identification analytique et cristallographique de l'hydroxysel $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3$, 2 H_2O , puis l'examen de sa décomposition thermique : cette étude préliminaire est indispensable et permettra un exposé plus clair du processus de dégradation de l'hexahydrate $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O , qui sera abordé par la suite . Nous préciserons enfin le domaine d'existence des phases intermédiaires , avant de les caractériser .

II. PREPARATION ET ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O

a/ Préparation.

Les cristaux d'hexahydrate sont obtenus par évaporation isotherme à 30°C, soit d'une solution aqueuse "neutre", soit d'une solution sulfurique (environ N/10) des sulfates simples correspondants, pris en proportions sensiblement équimoléculaires . Le sulfate de césium et le sulfate de cuivre sont des produits de qualité R.P.

La première cristallisation est conduite très lentement . Après élimination de l'eau-mère, au bout de quelques jours, les cristaux recueillis sont soumis à une recristallisation dans les mêmes conditions. Ceux-ci ne subissent aucune altération à l'air ambiant et à la température ordinaire.

b/ Etude cristallographique.

Les paramètres de la maille ont été déterminés pour une rotation du cristal autour de la direction [010] , d'une part à partir des clichés de cristal tournant et de WEISSENBERG : strate h0l (rayonne-

ment Kα du cuivre), d'autre part à l'aide de la strate Okl obtenue en chambre de précession de BUERGER (rayonnement Kα du molybdène). Les cristaux sont monocliniques. Les paramètres déterminés après affinement par une méthode de moindres carrés sont :

$a = 9,38_5$ Å $b = 12,72_6$ Å $c = 6,28_7$ Å $\beta = 106° 9'$

$V = 713,6$ Å^3

L'étude des réflexions présentes montre qu'elles sont du type hOl avec h = 2n , OkO avec k = 2n et hkl quelconque, ce qui correspond au groupe spatial $P2_1/a$ (23).

La valeur moyenne de la densité mesurée à 20°C, dans le bromobenzène est $d_{exp.} = 2,87$, ce qui conduit à l'existence de deux groupements formulaires par maille (Z = 2). La densité calculée est alors $d_{calc.} = 2,89$.

L'étude sur poudre a été réalisée à l'aide d'un montage SEEMANN-BOHLIN (rayonnement Kα du fer), en utilisant le quartz comme étalon interne. Le tableau 13 regroupe l'ensemble des résultats.

L'analogie des diagrammes de diffraction X de $Cs_2Cu(SO_4)_2$; 6 H_2O et de $Cs_2Co(SO_4)_2$, 6 H_2O obtenus à partir d'échantillons pulvérulents, permettait de prévoir I'isotypie de ces deux sels. En effet, $Cs_2Co(SO_4)_2$, $6H_2O$ cristallise dans le système monoclinique (groupe spatial $P2_1/a$); les paramètres sont (22) :

$a = 9,31_6$ Å $b = 12,82_4$ Å $c = 6,36_5$ Å $\beta = 107° 8'$

Nos résultats issus de l'étude de monocristaux confirment ces attributions réalisées à partir de diagrammes de poudre.

III. SUR L'EXISTENCE ET LA CARACTERISATION D'UN NOUVEAU COMPOSE : $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3$, 2 H_2O

III.1 Préparation.

L'évaporation isotherme à 80°C d'une solution aqueuse, contenant des proportions sensiblement équimoléculaires des sulfates simples composants, permet le dépôt de petits cristaux vert-émeraude,

Tableau 13

Dépouillement du diagramme de poudre

$Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O

d obs. Å	d calc. Å	h	k	l	Intensité
7,37	7,36	1	1	0	m
6,04	6,04	0	0	1	m
5,45	5,45	0	1	1	m
5,19	5,19	1	2	0	m
4,51	4,51	2	0	0	m
4,38	4,38	0	2	1	M
4,29	4,29	1	2	$\bar{1}$	M
4,25	4,25	2	1	0	Tf
4,22	4,22	1	1	1	TF
	4,22	2	0	$\bar{1}$	
4,00	4,00	2	1	$\bar{1}$	M
3,83	3,84	1	3	0	TF
3,68	3,66	1	2	1	m
	3,68	2	2	0	
3,42	3,43	1	3	$\bar{1}$	m
3,210	3,210	2	0	1	m
3,175	3,181	0	4	0	M
3,111	3,111	2	1	1	m
3,087	3,087	2	3	0	f
3,075	3,078	1	3	1	m
3,046	3,046	1	1	$\bar{2}$	M
2,968	2,966	3	1	$\bar{1}$	m
2,929	2,938	0	1	2	m
	2,924	3	1	0	
2,909	2,910	2	0	$\bar{2}$	M
2,864	2,865	2	2	1	M
2,811	2,814	0	4	1	F
	2,814	1	2	$\bar{2}$	

Tableau 13 (suite et fin)

$Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O

d obs. Å	d calc. Å	h	k	l	Intensité
2,787	2,792	1	4	$\bar{1}$	m
2,751	2,750	3	2	$\bar{1}$	m
2,716	2,717	3	4	0	m
2,645	2,647	2	2	$\bar{2}$	f
	2,594	1	1	2	
2,597	2,593	1	4	1	Tf
	2,599	2	4	0	
2,556	2,558	2	3	1	m
2,540	2,540	2	4	$\bar{1}$	m
2,523	2,523	1	3	$\bar{2}$	m
2,480	2,476	3	3	$\bar{1}$	F
2,464	2,460	0	3	2	f
	2,447	1	2	2	
2,447	2,449	1	5	0	m
	2,451	3	3	0	
2,345	2,345	0	5	1	m
2,302	2,296	4	1	$\bar{1}$	m
2,276	2,273	3	2	1	m
2,259	2,259	2	4	1	F
2,216	2,212	1	5	1	f
	2,216	2	1	0	
2,190	2,190	0	1	2	f
2,178	2,184	3	4	0	m
	2,179	2	5	$\bar{1}$	
2,157	2,157	2	4	$\bar{2}$	m
2,121	2,126	0	5	1	m

généralement associés. Le sulfate de césium et le sulfate de cuivre utilisés sont des produits de qualité R.P. PROLABO . Cette cristallisation est effectuée le plus lentement possible, en maintenant une pression de vapeur d'eau constante dans l'enceinte réactionnelle. Les cristaux recueillis au bout de deux ou trois jours, après un essorage rapide, sont insolubles dans l'eau, mais très facilement hydrolysables.

Les substances envisagées jusqu'ici ne se sont guère prêtées, pour des raisons évidentes, à des examens par microscopie électronique, sans risque de modifications. Par contre, pour ce nouveau composé isolé dans le système $Cs_2SO_4 - CuSO_4 - H_2O$, la figure 15 - a donne un aspect des cristaux que l'on peut observer. Mais, ceux-ci sont souvent associés, comme le montre le cliché 15-c . En 15-b , est représentée la microdiffraction correspondant à un domaine monocristallin .

III.2 Analyse chimique.

Le sel ainsi isolé étant insoluble dans l'eau, toutes les analyses ont été effectuées en milieu nitrique très dilué.

Nous avons réalisé le dosage du cuivre par spectrophotométrie (45, 46), en utilisant un appareil "UV - visible" BECKMAN DK 2A . Des solutions nitriques de sulfate de cuivre servent à l'étalonnage; la longueur d'onde choisie est $\lambda = 800$ mμ . Le dépouillement des différents enregistrements obtenus donne un pourcentage pondéral en oxyde cuivrique de 17,7% .

Pour le césium, nous avons opéré par gravimétrie, en le précipitant à l'état de tétraphénylborate (47,48). Pour le dosage des ions SO_4^{2-} , nous utilisons la méthode par précipitation du sulfate de baryum. Enfin, le pourcentage pondéral en eau a été déterminé par thermogravimétrie , en utilisant une thermobalance UGINE-EYRAUD, modèle B 60. L'échantillon étant d'autant plus hygroscopique qu'il est plus divisé, les cristaux sont introduits intacts dans une nacelle spéciale permettant d'éviter tout risque de projection de matière au cours de la déshydratation. Rappelons que ce dispositif a été proposé pour la première fois par FORKEL (3).

Le tableau ci-dessous rassemble les différents pourcentages pondéraux obtenus :

	CuO	Cs_2O	SO_3	H_2O
% expérimental	17,7	49,8	28,1	5,1
% théorique	18,35	48,76	27,70	5,19

L'ensemble de ces résultats conduit à représenter ce nouveau composé par la formule $3\ CuSO_4,\ CuO,\ 3\ Cs_2SO_4,\ 5\ H_2O$. Les entités plus condensées alors concevables sont : $Cs_6Cu_4O(SO_4)_6,\ 5\ H_2O$ (oxysulfate hydraté) ou $Cs_6Cu_4(OH)_2(SO_4)_6,\ 4\ H_2O$ (hydroxysulfate hydraté) et enfin $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3,\ 2\ H_2O$.

Soulignons dès maintenant que l'étude radiocristallographique ne permet pas d'opter pour l'une ou l'autre de ces représentations.

III.3 Etude cristallographique.

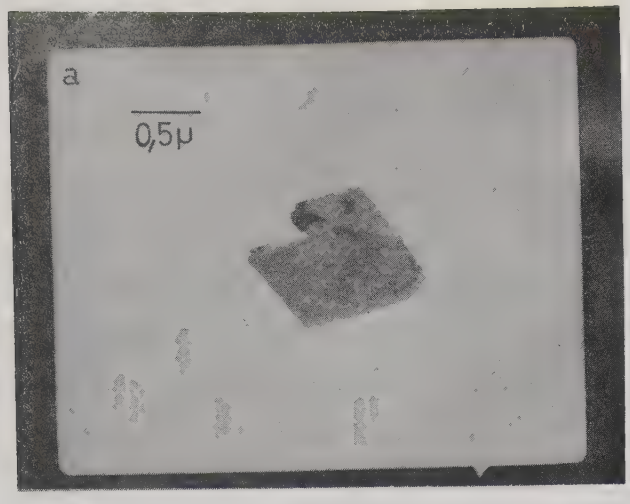
Les paramètres de la maille ont été déterminés pour une rotation du cristal autour de la direction [001] , d'une part à partir des clichés de cristal tournant et de WEISSENBERG : strate hk0 (rayonnement Kα du cuivre), d'autre part à l'aide de la strate h0l obtenue en chambre de précession de BUERGER (rayonnement Kα du molybdène). Il résulte de cette étude que ce nouveau sel cristallise dans le système monoclinique . Les paramètres sont :

$a = 18,72$ Å $\quad b = 11,79$ Å $\quad c = 9,74$ Å $\quad \beta = 133°\ 12'$

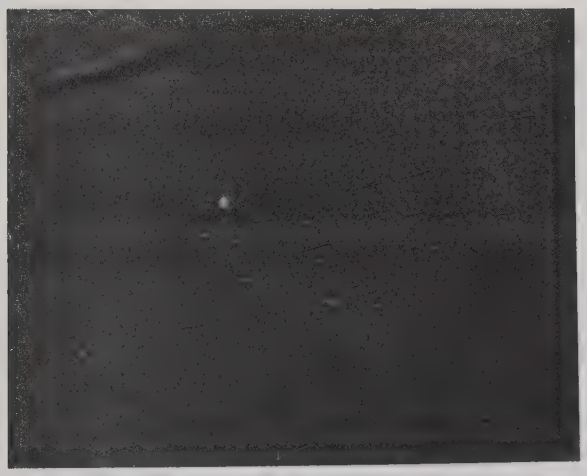
$V = 1567,9$ Å^3

Le tableau 14 rassemble les distances interréticulaires calculées à partir de ces valeurs ; elles sont en accord avec celles correspondant aux mesures (d obs.) issues de l'étude du diagramme de diffraction X (montage SEEMANN-BOHLIN par transmission, chambre de 360 mm de circonférence, rayonnement Kα du fer).

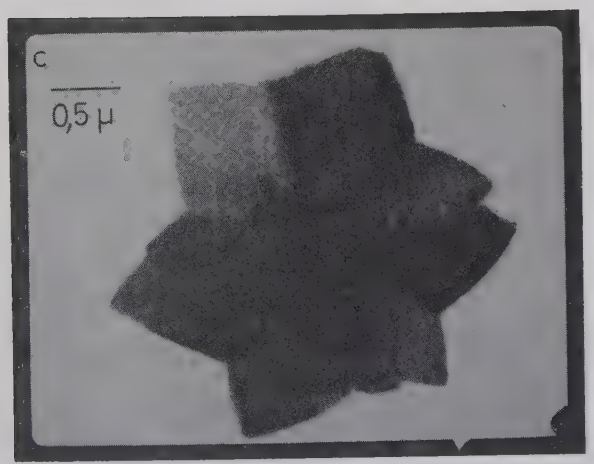
La densité mesurée à 25°C, dans le phtalate de diéthyle, après dégazage, est $d_{exp.} = 3,68$. Le nombre de groupements formulaires $Cs_6Cu_4O(SO_4)_6,\ 5\ H_2O$ ou $Cs_6Cu_4(OH)_2(SO_4)_6,\ 4\ H_2O$ est $Z = 2$, ou $Z = 4$ en prenant pour formule $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3,\ 2\ H_2O$.
La densité calculée est alors $d_{théo.} = 3,65$.



$Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3, 2H_2O$



Microdiffraction (H.T=100kV)



Cristaux mâclés d'hydroxysel

Figure 15 : Observations au microscope électronique.

Tableau 14

Dépouillement du diagramme de poudre

$Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3, 2\ H_2O$

d obs. Å	d calc. Å	h k l	Intensité
7,33	7,39	1 1 $\bar{1}$	M
7,00	7,09	0 0 1	m
5,86	5,89	0 2 0	f
4,72	4,75	2 0 $\bar{2}$	M
4,60	4,63	1 1 1	f
4,51	4,53	0 2 1	m
	4,51	4 0 $\bar{1}$	
4,43	4,46	2 2 0	M
	4,47	3 1 $\bar{2}$	
4,35	4,37	4 0 $\bar{2}$	f
4,26	4,24	3 1 0	F
3,81	3,79	2 0 1	M
3,76	3,77	1 3 0	TF
3,62	3,63	1 3 $\bar{1}$	M
3,56	3,58	4 2 $\bar{1}$	M
	3,55	0 0 2	
3,53	3,54	5 1 $\bar{2}$	M
3,50	3,51	4 2 $\bar{2}$	TF
3,39	3,41	4 0 0	M
3,31	3,32	3 3 $\bar{1}$	TF
	3,32	5 1 $\bar{1}$	
3,24	3,25	4 0 $\bar{3}$	m
3,17	3,18	2 2 1	M
3,104	3,114	6 0 $\bar{1}$	M
	3,100	1 3 1	
3,030	3,041	0 2 2	M
2,939	2,947	2 0 $\bar{3}$	F
2,914	2,917	6 0 $\bar{3}$	f
	2,915	3 1 1	
2,901	2,885	1 1 2	Tf

Tableau 14 (suite et fin)

$Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3, 2\ H_2O$

d obs. Å	d calc. Å	h	k	l	Intensité
2,867	2,872	1	3	$\bar{2}$	M
2,852	2,845	4	2	$\bar{3}$	f
2,799	2,794	2	4	$\bar{1}$	f
2,779	2,790	6	0	$\bar{1}$	f
2,698	2,702	5	3	$\bar{2}$	m
2,632	2,636	2	2	$\bar{3}$	m
2,512	2,515	2	4	$\bar{2}$	M
	2,520	2	0	2	
2,471	2,467	3	3	$\bar{3}$	m
	2,467	4	4	$\bar{1}$	
2,457	2,457	5	3	$\bar{3}$	m
2,438	2,444	4	4	$\bar{2}$	m
	2,372	1	3	$\bar{2}$	
2,379	2,376	4	0	$\bar{4}$	m
	2,382	5	1	$\bar{4}$	
2,359	2,367	0	0	3	f
2,324	2,323	1	5	0	f
	2,327	2	4	1	
2,312	2,318	2	2	2	f
	2,288	4	2	1	
	2,289	1	5	$\bar{1}$	
2,289	2,283	7	1	$\bar{4}$	f
	2,287	7	1	$\bar{1}$	
2,265	2,267	0	4	2	M
2,249	2,242	5	3	0	f
	2,253	8	0	$\bar{2}$	
2,234	2,230	4	4	0	M
	2,234	6	2	$\bar{4}$	
	2,182	4	4	$\bar{3}$	
2,184	2,184	7	3	$\bar{3}$	m
	2,185	7	3	$\bar{2}$	

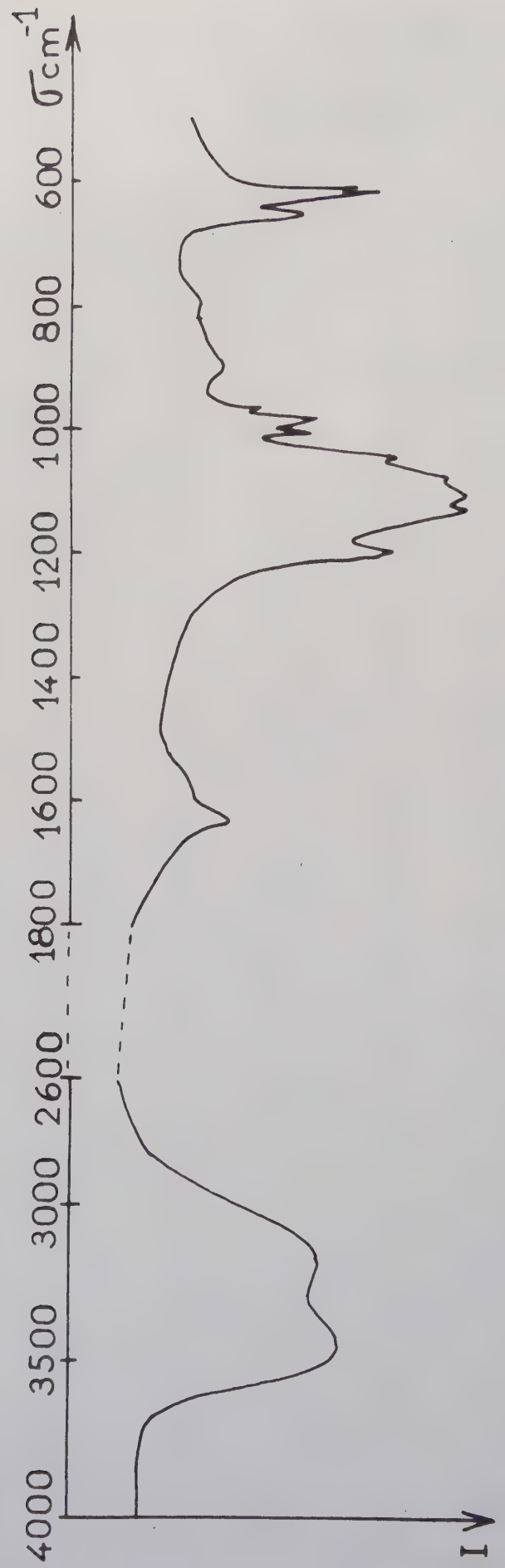


Figure 16 : Spectre infrarouge de $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3, 2H_2O$.

Les extinctions systématiques correspondent aux conditions suivantes :

hkl pour h+k = 2n+1
(0k0 pour k = 2n+1)
(h0l pour h = 2n+1)

Trois groupes spatiaux satisfont à ces relations: C2/m , Cm , C2 (23). Seule l'analyse structurale permettrait d'adopter avec certitude l'une des formules, mais la dernière semble la plus vraisemblable; aussi l'adopterons-nous par la suite.

III.4 Identification par spectrométrie infrarouge.

Les spectres d'absorption ont été obtenus à l'aide d'un appareil PERKIN-ELMER 521 , par les techniques classiques de pastillage dans le bromure de potassium ou en utilisant des lames de CsBr recouvertes d'un film de "nujol" ou d'hexachlorobutadiène . L'enregistrement donné figure 16 permet une identification du produit isolé, et complète les données de la diffraction X .

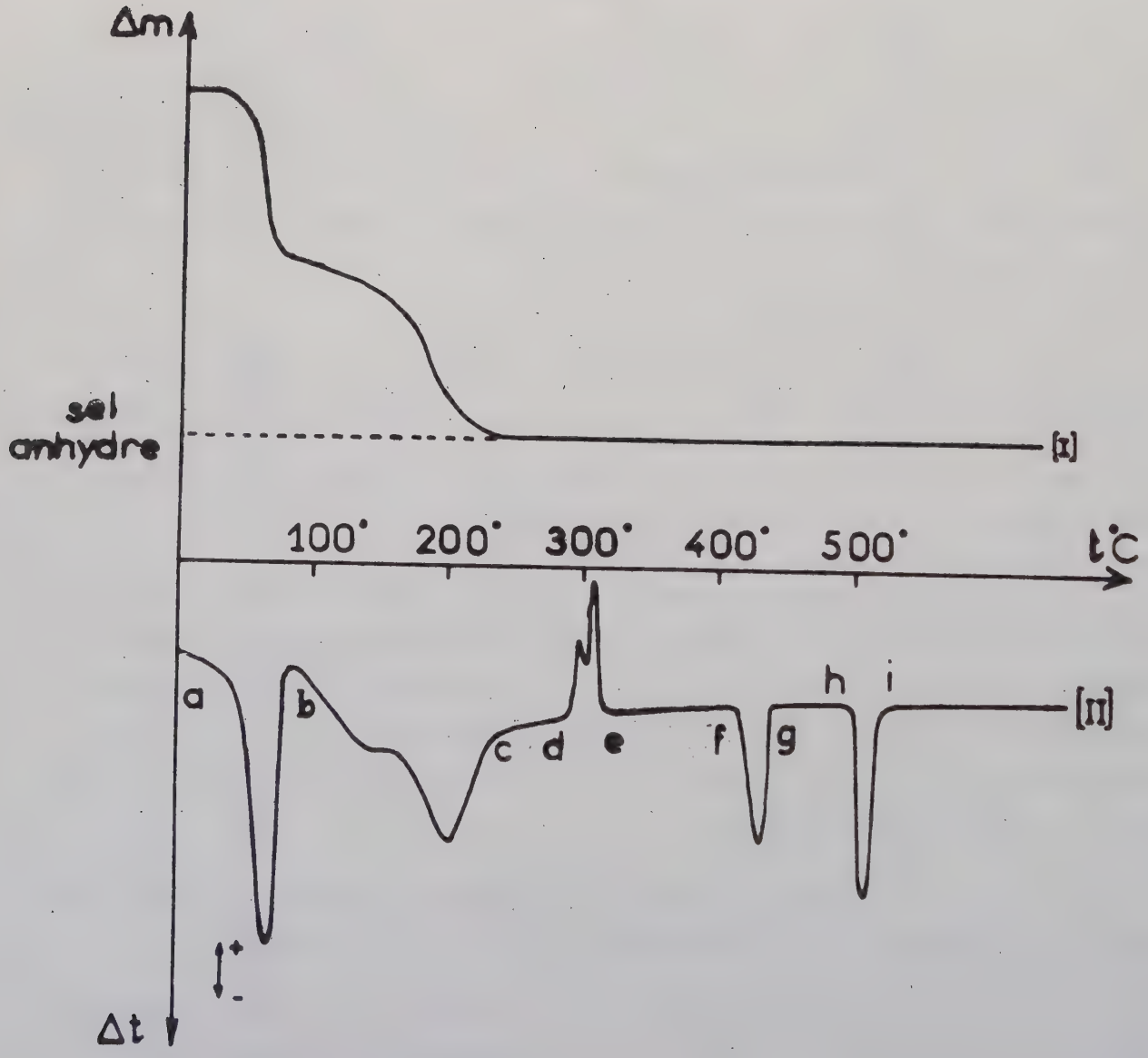
Dans le domaine de 3600 à 3000 cm^{-1}, il existe deux bandes ν_{OH} bien résolues (3470 - 3180 cm^{-1}) avec des épaulements (3530 - 3420 cm^{-1}) . D'après l'allure du spectre, on ne peut guère distinguer les bandes des vibrations de valence symétrique et antisymétrique des deux molécules d'eau de celles du groupement OH .

Le maximum d'absorption dans la région de 2000 à 1500 cm^{-1} permet de caractériser la présence de molécules d'eau par les bandes de déformation situées à 1635 et à 1560 cm^{-1} (épaulement). Il n'y a pratiquement pas de bandes faibles, qui correspondraient dans cette région à des harmoniques ou à des bandes de combinaison des fréquences des vibrations de déformation plane δ_{OH} .

L'examen du processus de déshydratation montre qu'il est difficile d'effectuer une deutération sélective de ce composé.

Dans le domaine de 1100 à 600 cm^{-1}, les bandes liées aux vibrations de déformation plane δ_{OH} des groupements OH et celles dues aux mouvements de torsion et de balancement hors du plan de H_2O sont situées dans une zone spectrale commune à des vibrations de l'ion SO_4^{2-} :

Figure 17 : Décomposition thermique de $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3$, 2 H_2O suivie par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle.
pression de vapeur d'eau : 17 torr
montée linéaire de température : 125°C/h.
prise d'essai : environ 40 mg.



il s'ensuit que leur attribution est délicate. Le nombre de bandes dans la région des vibrations de valence du groupement sulfate (ν_3 : 1195 , 1125, 1100, 1075, 1040 cm^{-1} ; épaulements à 1135 et 1055 cm^{-1} ; ν_1 : 000 et 985 cm^{-1} ; épaulement à 965 cm^{-1}) est en faveur de l'existence dans la maille de deux (ou trois) groupements SO_4 dans des sites différents.

La comparaison des spectres infrarouges obtenus par pastillage dans le bromure de potassium à température ordinaire et à basse température montre de très légères modifications dans le domaine 1250 - 900 cm^{-1} et dans les régions caractéristiques de l'eau (3 et 6 μ). Mais ces données ne permettent pas de conclure à un changement de phase à basse température.

Quels que soient les domaines examinés, le caractère d'hydroxysel se trouve donc apparemment masqué pour la spectrométrie infrarouge. Une attribution définitive ne peut être effectuée qu'après l'étude structurale.

IV. DECOMPOSITION THERMIQUE DE $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3, 2\ H_2O$

IV.1 Etude de la déshydratation.

Les courbes (I,II) de la figure 17 retracent l'évolution lors d'une expérience de thermogravimétrie et d'une analyse thermique différentielle réalisées simultanément , pour un régime de température linéairement croissante ($\simeq$ 125°C/h) et une pression de vapeur d'eau de 17 torr. Le thermogramme (I) permet de constater que la déshydratation débute d'abord lentement dès 30°C , la vitesse de décomposition s'accélérant nettement vers 45°C . Un pseudo-palier correspondant à une teneur en eau mal définie d'une expérience à l'autre est ensuite observé vers 70°C ; notons que ce dernier peut d'ailleurs être remplacé par un palier plus ou moins marqué suivant l'état de cristallisation de l'échantillon , la vitesse de chauffe et le dispositif expérimental utilisé. Mais quelles que soient les conditions expérimentales , les figures de diffraction X montrent que le produit formé sur ce premier palier se réhydrate aisément pour redonner le sel de départ.

Des expériences réalisées à l'aide d'une chambre chauffan-

$Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3, 2H_2O$

$Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3, (2-x)H_2O$

$Cs_2Cu(SO_4)_2 + Cs_2SO_4 + Cu_2OSO_4$

Figure 18: Diagrammes de poudre obtenus avec le dispositif de GUINIER-LENNÉ (rayonnement K_α du cuivre ; vitesse de chauffe ≃ 7°C/h)

te GUINIER-LENNE , permettant de suivre l'évolution thermique, en régime de température linéairement croissante (≃ 7°C/h) tendraient à prouver qu'il s'agit d'une phase intermédiaire , distincte de celle de départ, comme en témoigne le cliché de diffraction de la figure 18 . La réhydratation observée n'est donc pas celle d'une phase amorphe , mais celle d'un composé défini moins hydraté . Il est difficile d'avancer une formule : le sel initial étant hygroscopique et hydrolysable , les expériences de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle réalisées avec des pressions de vapeur d'eau plus élevées sont inefficaces pour obtenir un véritable palier , donc pour préciser le degré d'hydratation de cette phase intermédiaire.

Après cette première transition , le produit continue à se décomposer lentement, la vitesse de déshydratation ne devenant plus importante que vers 160°C . Un palier très net s'étendant de 240° à 630°C correspond à la fin de la déshydratation - déshydroxylation . Des échantillons prélevés vers 250°C sont facilement réhydratables et conduisent au sel de départ. Les clichés de diffraction GUINIER-LENNE montrent une "amorphisation" du produit anhydre.

La décomposition observée après réhydratation s'effectue en deux étapes , de façon tout à fait analogue.

La courbe d'analyse thermique différentielle (figure 17, courbe II) montre deux signaux : ab, bc , attribués aux deux étapes de la déshydratation - déshydroxylation. Finalement , le processus de déshydratation correspond à la réaction :

$$2\left[Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3,\ 2\ H_2O\right] \longrightarrow 5\ H_2O + \text{solide amorphe de composition globale } Cs_6Cu_4O(SO_4)_6$$

Le comportement observé établit une nette différenciation entre cette nouvelle phase et le sel $KCu_2(OH)(SO_4)_2,\ H_2O$ que nous étudierons par la suite ; mais dans les deux cas, il est délicat de distinguer déshydratation et déshydroxylation.

Les processus de déshydratation et de réhydratation de la phase amorphe anhydre ne fournissent pas d'argument probant en faveur de

l'une des trois formules mentionnées, mais si l'existence de groupements OH est retenue , ceux-ci se distinguent peu de l'eau d'hydratation.

IV.2 Pyrolyse du sel anhydre.

Des phénomènes de fusion nous font préférer pour cette étude, un montage associant une thermobalance UGINE-EYRAUD et un dispositif d'analyse thermique différentielle (49).

L'évolution à haute température de la phase anhydre suivie par thermogravimétrie ne montre pas la formation de composé intermédiaire stable avant le stade final $\left[3\ Cs_2SO_4 + 4\ CuO\right]$. Mais l'analyse thermique différentielle réalisée dans les mêmes conditions, fait apparaître successivement trois signaux (figure 17, courbe II). Un premier phénomène exothermique "de" , au voisinage de 310°C, traduit l'existence d'un processus de recristallisation. Le produit alors obtenu par trempe, est un mélange, dans lequel la variété $Cs_2Cu(SO_4)_2\ \alpha$ a pu être essentiellement caractérisée. Ce mélange traité par l'eau, à température ambiante, s'hydrolyse et conduit à la formation de $Cu_4(OH)_6SO_4$. Cette hydrolyse est due à la présence de Cu_2OSO_4 , non décelé toutefois par l'analyse du diagramme de poudre . Lorsque celui-ci est formé à l'état amorphe, sa recristallisation ne s'effectue que vers 500°C (50).

Les deux signaux aigus suivants "fg" et "hi" , situés respectivement à 430°C et 510°C , correspondent à des transformations endothermiques réversibles ; "fg" indique une transformation polymorphique $Cs_2Cu(SO_4)_2\alpha \longrightarrow Cs_2Cu(SO_4)_2\beta$; "hi" la fusion de la variété β .
Notons que ces deux variétés du sel anhydre sont isolées par ailleurs au cours de l'évolution thermique de $Cs_2Cu(SO_4)_2,\ 6\ H_2O$ (voir paragraphe C-V.2)

La transformation subie par la phase amorphe obtenue en fin de déshydratation correspond donc à la réaction :

$$\text{solide de composition globale } \left[\underset{\text{amorphe}}{Cs_6Cu_4O(SO_4)_6}\right]$$

$$\longrightarrow 2\left[Cs_2Cu(SO_4)_2\right] + Cs_2SO_4 + Cu_2OSO_4$$

Ultérieurement, la décomposition de l'oxysulfate s'effectue

simultanément avec celle du sel double fondu $Cs_2Cu(SO_4)_2$.

$$Cu_2OSO_4 \longrightarrow 2\ CuO + SO_3$$

$$Cs_2Cu(SO_4)_2 \longrightarrow Cs_2SO_4 + CuO + SO_3$$

V. COMPORTEMENT THERMIQUE DE $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O

V.1 Etude de la déshydratation.

a/ Allure générale des thermogrammes pour différents modes de préparation.

Nous avons étudié l'allure des courbes de thermogravimétrie pour des échantillons d'hexahydrate préparés de diverses façons : en solution aqueuse "neutre" , en solution acide ou en les imbibant d'une solution d'acide sulfurique environ N/10, après cristallisation à partir d'une solution aqueuse "neutre".

Les courbes de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle , obtenues à partir du premier type d'échantillon, avec une vitesse de chauffe d'environ 72°C/h (figure 19, a et b) font ressortir la complexité des phénomènes mis en jeu au cours de la déshydratation dans l'air de cet hexahydrate . Des expériences réalisées avec des régimes de température linéairement croissante moins rapides ($\simeq$ 20°C/h) ne permettent pas une séparation plus satisfaisante des différentes transitions.

Dans le cas d'une cristallisation de l'hexahydrate en milieu sulfurique, on observe par thermogravimétrie une courbe du type c , figure 19 : une seule étape subsiste alors au cours de la transformation de l'hexahydrate en sel anhydre.

Enfin, des cristaux de $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O imbibés d'acide sulfurique après cristallisation en milieu neutre , conduisent le plus souvent, dans les mêmes conditions , à des courbes du type d , figure 19, avec deux transitions : le premier pseudo-palier et le second palier sont dans ce cas, nettement déplacés sur l'échelle des degrés d'hydratation.

Si des prélèvements examinés aux rayons X laissent pressentir l'existence de plusieurs phases intermédiaires, il est cependant

Figure 19 : Courbes de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle ; échantillon $Cs_2Cu(SO_4)_2$, $6H_2O$
prise d'essai : 40 mg.
montée linéaire de température : 72°C/h.
milieu ambiant : air

(a) (b) échantillon cristallisé en milieu aqueux "neutre"
(c) échantillon cristallisé en milieu sulfurique N/10
(d) cristaux obtenus en milieu aqueux "neutre" et imbibés d'acide sulfurique.

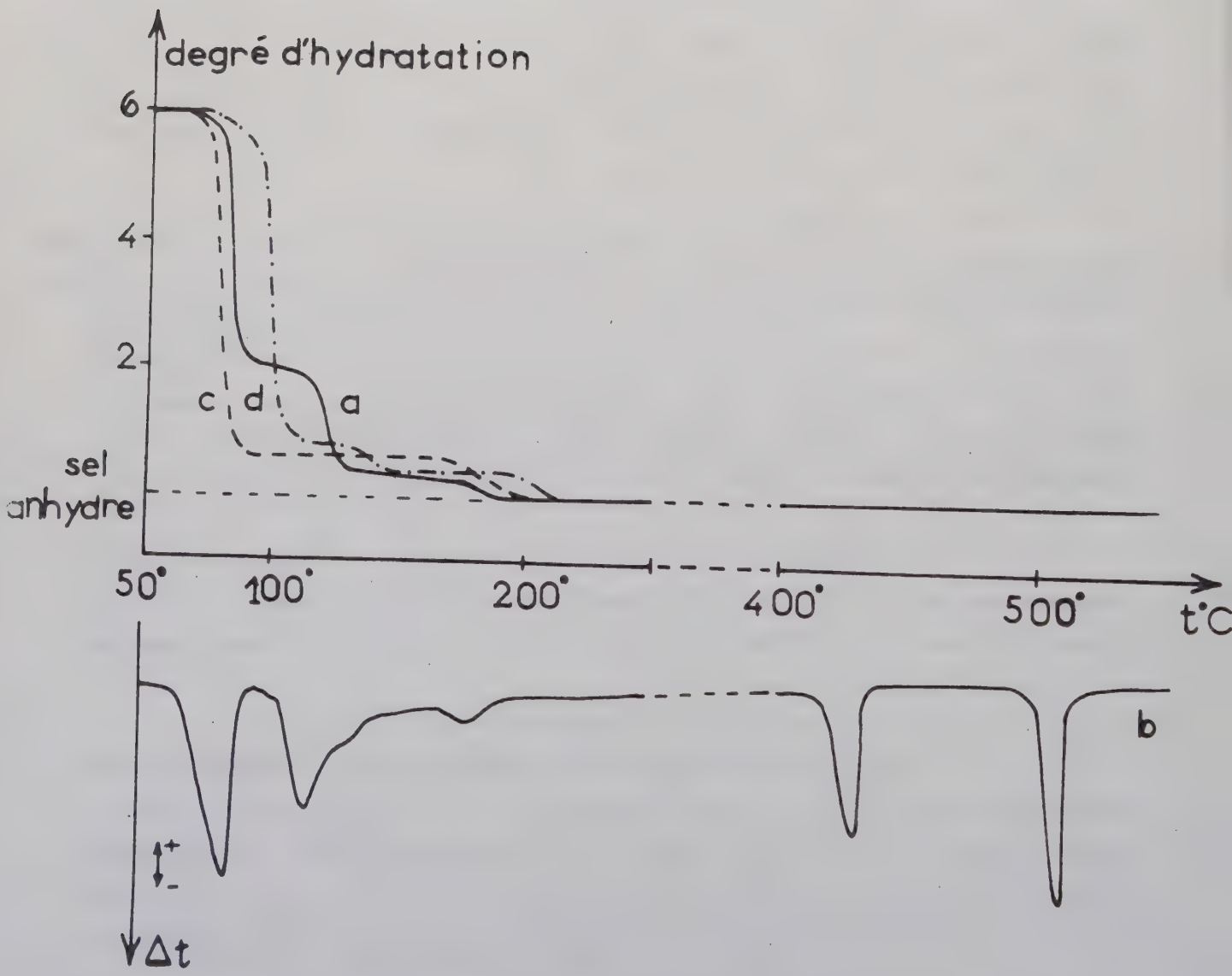
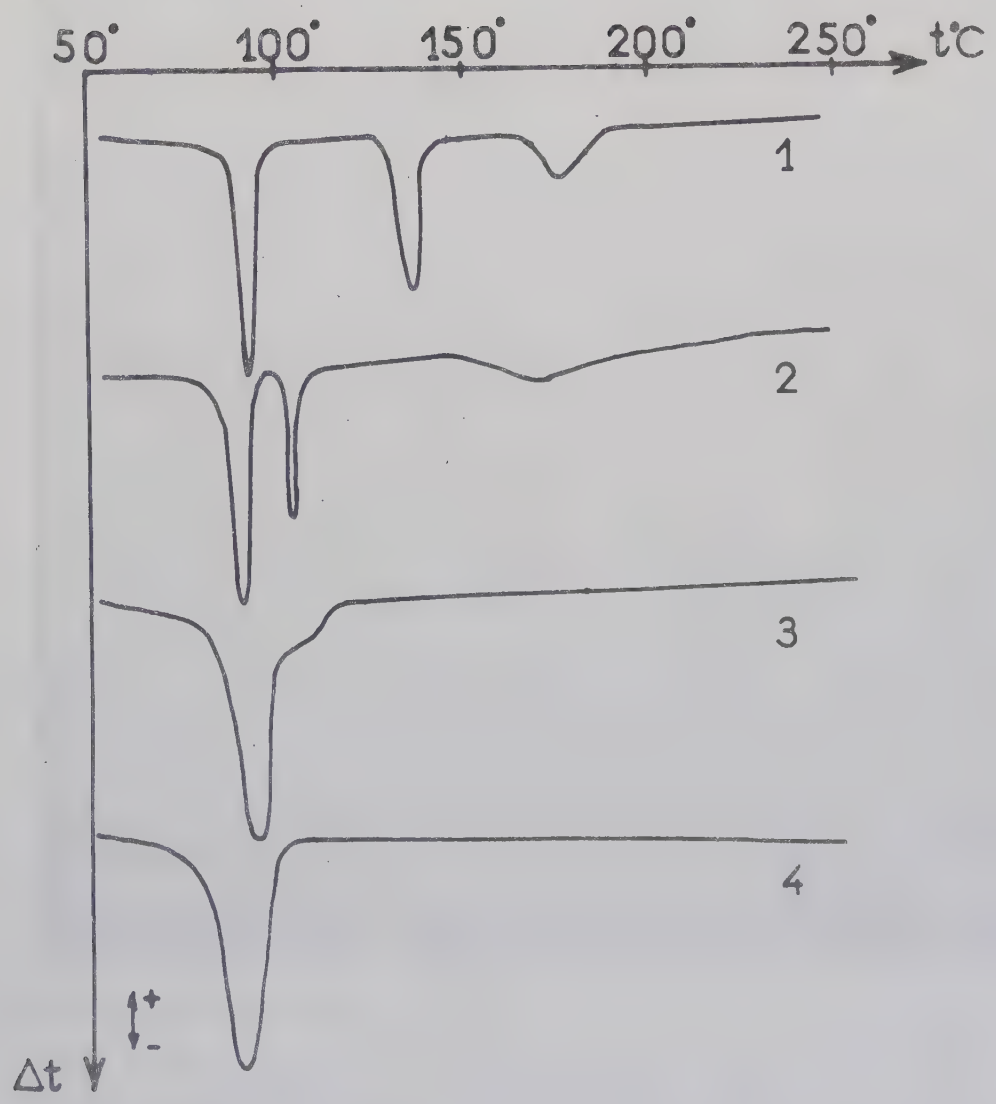


Figure 20 : **Influence de la pression de vapeur d'eau sur la décomposition thermique de** $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O

prise d'essai : environ 5 mg ;
montée linéaire de température : 100°C/h.
pression de vapeur d'eau : (1) - 234 torr
(2) - 72 torr
(3) - 50 torr
(4) - 14,5 torr



$Cs_2Cu(SO_4)_2, 6H_2O$

$Cs_2Cu(SO_4)_2$ α

$Cs_2Cu(SO_4)_2$ β

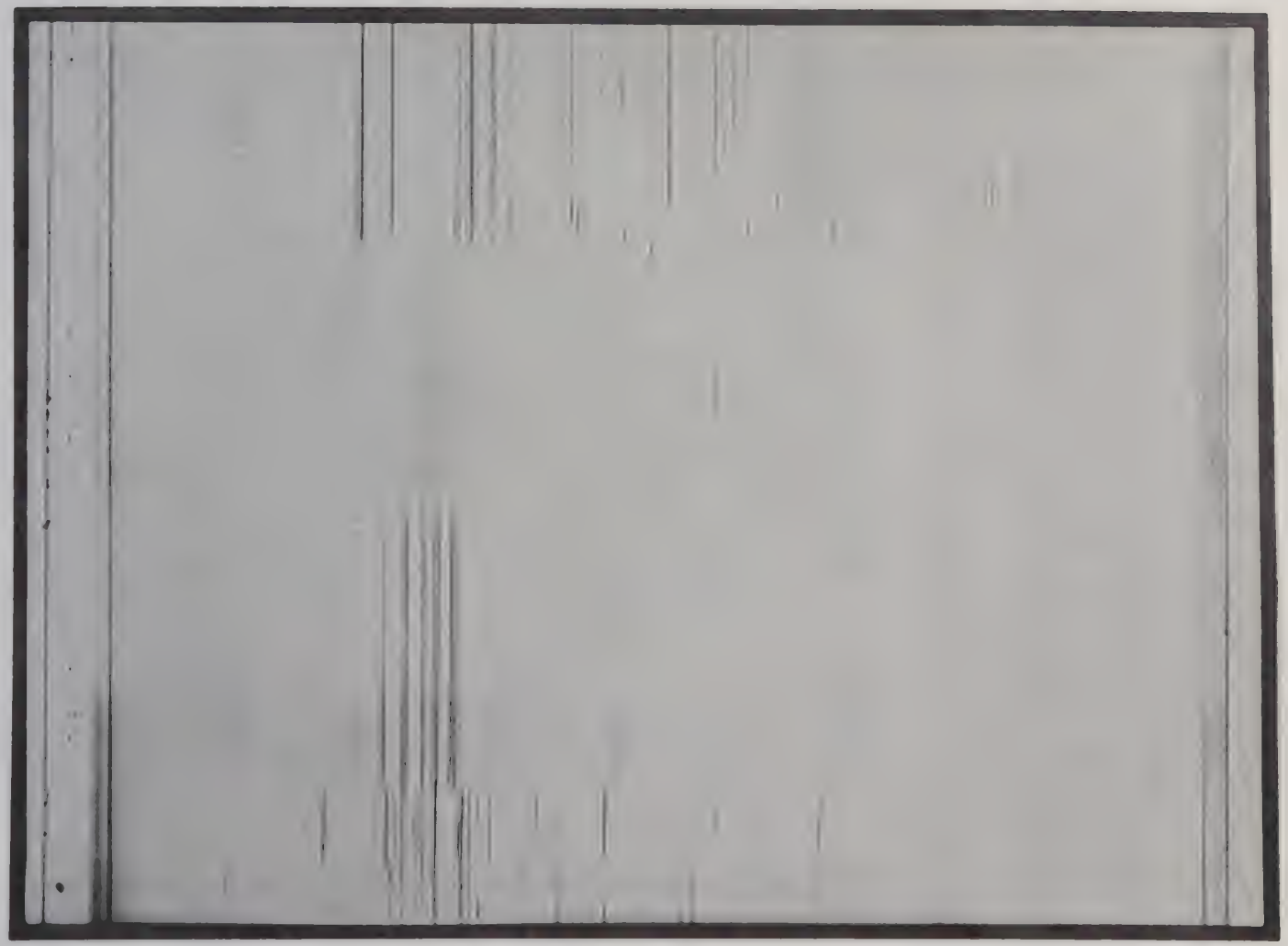


Figure 21 : Diagrammes de poudre obtenus avec le dispositif de GUINIER-LENNÉ
(rayonnement K_α du cuivre ; vitesse de chauffe ≃ 8°C/h)

difficile de préciser leur nature. Dans le but d'obtenir une meilleure connaissance de ces différents phénomènes et d'expliquer éventuellement le rôle de l'acide sulfurique et les différences de comportement observées, nous avons étudié la thermolyse sous pression de vapeur d'eau contrôlée à partir d'échantillons préparés en milieu aqueux "neutre".

b/ Influence de la pression de vapeur d'eau.

La figure 20 montre l'évolution des thermogrammes d'analyse thermique différentielle ; la pression de vapeur d'eau imposée varie de 14,5 à 234 torr suivant les expériences et la vitesse de chauffe est de l'ordre de 100°C/h. Pour ces conditions expérimentales, le passage de l'hexahydrate au sel anhydre s'effectue donc apparemment soit en une seule étape, soit par l'intermédiaire de plusieurs transitions.

Des expériences réalisées à l'aide d'une chambre chauffante GUINIER-LENNE prouvent que le produit de départ reste bien cristallisé jusqu'à environ 65°C ; l'échantillon devient alors amorphe aux rayons X , comme le montre le cliché de la figure 21. Vers 230°C seulement, un nouveau système de raies peut être attribué à la phase anhydre $Cs_2Cu(SO_4)_2$ - variété α - sans que l'analyse thermique différentielle n'ait permis de déceler de phénomène exothermique .

Sous faible pression de vapeur d'eau, la décomposition de $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O peut donc être schématisée par le processus suivant :

$$Cs_2Cu(SO_4)_2,\ 6\ H_2O \longrightarrow \text{"phase amorphe"} \longrightarrow \text{sulfate double anhydre } Cs_2Cu(SO_4)_2\ \alpha$$

La variété α ainsi obtenue a pu être caractérisée par son diagramme de diffraction X . Les distances interréticulaires de ce composé sont rassemblées dans le tableau 15.

Pour une montée linéaire de température voisine de 100°C/h, le seuil de pression en-dessous duquel la réaction s'effectue en une seule étape apparente se situe vers 70 torr . Pour des pressions supérieures , plusieurs transitions sont mises en évidence et des expériences couplant

Dépouillement des diagrammes de poudre

d obs. A	Intensité
7,48	f
6,79	f
4,60	m
4,57	m
4,36	m
4,32	m
4,26	M
4,22	M
4,14	f
3,95	m
3,92	m
3,90	M
3,84	m
3,82	f
3,71	f
3,68	F
3,67	f
3,64	F
3,48	F
3,45	m
3,38	M
3,33	TF
3,22	F
3,197	F
3,158	M
3,078	M
3,045	Tf
2,959	M
2,926	M
2,858	M
2,815	f
2,708	m
2,691	m
2,655	m
2,567	m
2,477	M
2,420	M

d obs. A	Intensité
7,01	f
6,32	f
4,82	M
4,36	m
4,25	m
4,19	M
4,15	m
3,88	f
3,80	F
3,75	m
3,48	f
3,32	TF
3,20	m
3,144	TF
3,002	M
2,977	Tf
2,960	m
2,721	F
2,655	f
2,507	f
2,482	Tf
2,438	m
2,417	Tf
2,400	m
2,363	f
2,316	M
2,243	M
2,213	m
2,188	m

Tableau 16

$Cs_2Cu(SO_4)_2$, 2 H_2O.

← Tableau 15 : $Cs_2Cu(SO_4)_2$ α

thermogravimétrie et analyse thermique différentielle permettent d'attribuer le premier effet à la formation d'un dihydrate : $Cs_2Cu(SO_4)_2,2H_2O$ stable de 98°C à 126°C, lorsque la pression de vapeur d'eau est fixée aux environs de 234 torr. Ce dernier n'a pu être obtenu jusqu'ici qu'à l'état pulvérulent. Son état de cristallisation est fonction de la pression de vapeur d'eau imposée. Nous donnons dans le tableau 16, les distances interréticulaires et les intensités relatives, caractéristiques de ce dihydrate.

Examinés par analyse radiocristallographique , des prélèvements d'échantillons vers 145°C traduisent nettement le système de raies correspondant à l'hydroxysulfate $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3$, 2 H_2O - composé que nous avons isolé à l'état de monocristaux et venons d'étudier en détail. Il semble donc que le dihydrate soit susceptible de subir une déshydratation partielle, suivie d'une hydrolyse pour conduire à la formation de l'hydroxysulfate mentionné précédemment. Ce sel identifié par trempe est le plus stable, mais c'est vraisemblablement un intermédiaire moins hydraté qui se forme ; le degré d'hydratation de celui-ci n'a pas pu être précisé (51),(voir paragraphe C-IV.1).
Enfin, le dernier phénomène observé vers 175°C correspond à la formation du sel anhydre $Cs_2Cu(SO_4)_2$ - variété α .

Le bilan réactionnel correspondant à l'ensemble de la déshydratation de $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O peut alors être traduit par les étapes suivantes :

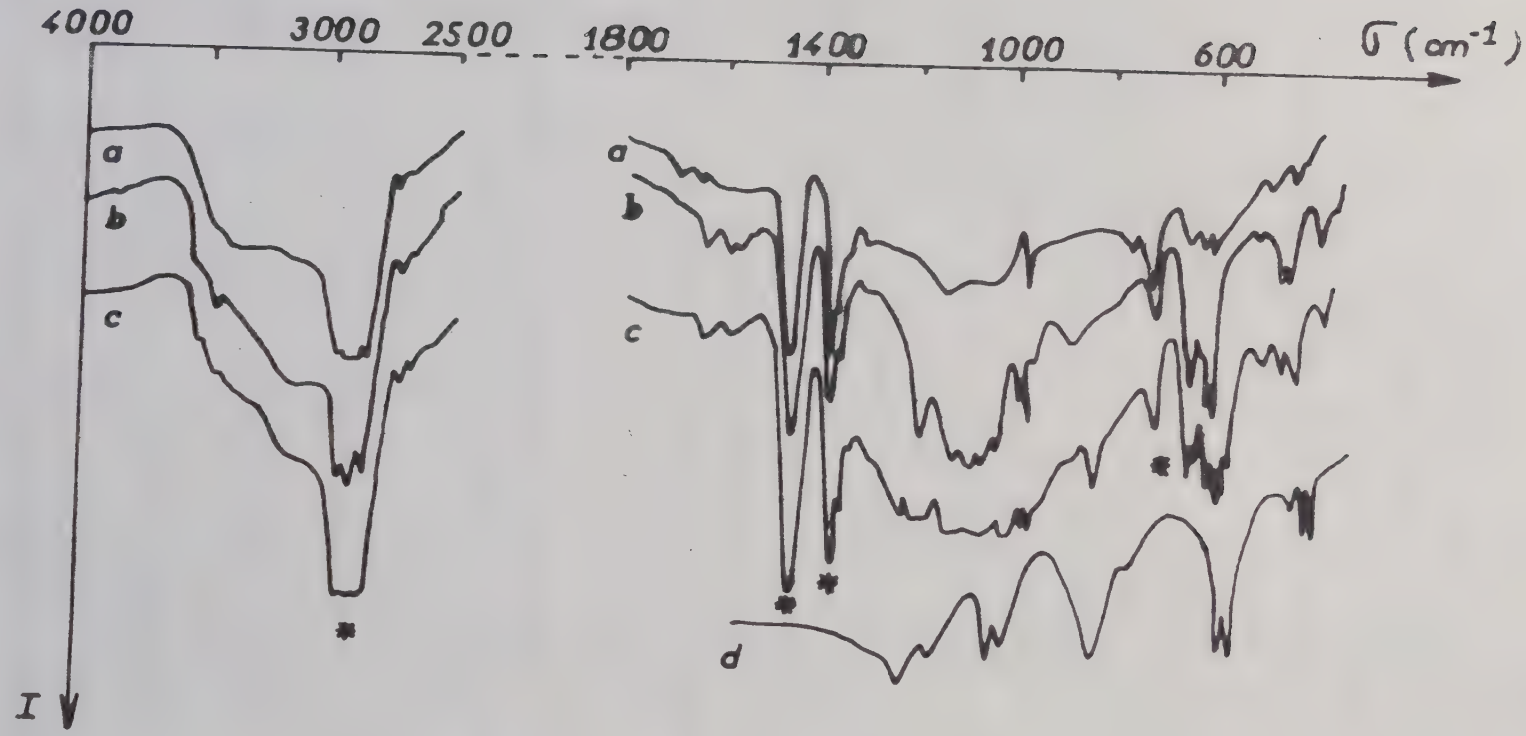
(1) $Cs_2Cu(SO_4)_2,\ 6\ H_2O \longrightarrow Cs_2Cu(SO_4)_2,\ 2\ H_2O + 4\ H_2O$

(2) $2\left[Cs_2Cu(SO_4)_2,\ 2\ H_2O\right] \longrightarrow \left[Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3,(2-x)H_2O\right] + CsHSO_4 + (1+x)H_2O$

(3) $\left[Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3,(2-x)H_2O\right] + CsHSO_4 \longrightarrow 2\ Cs_2Cu(SO_4)_2 + (3-x)H_2O$

Notons toutefois qu'il est difficile de déceler par l'analyse du diagramme de poudre la présence de $CsHSO_4$ - résultat à rapprocher des observations de AVINENS (52). Ceci s'explique, d'une part en raison de son faible pourcentage pondéral dans le mélange issu de la déshydratation partielle du dihydrate, d'autre part en raison de la complexité du diagramme de diffraction X de l'hydroxysulfate.

Figure 22 : Spectres infrarouges .



(a) $Cs_2Cu(SO_4)_2, 6H_2O$

(b) $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3, 2H_2O$

(c) produit issu de la déshydratation partielle du dihydrate

(d) $CsHSO_4$

(bandes principales du nujol : *)

c/ Discussion - Essai de caractérisation de $CsHSO_4$ par spectrométrie infrarouge.

Les deux dernières étapes permettent de prévoir une action de l'acide sulfurique sur la cinétique de déshydratation, mais il est difficile d'expliquer les courbes c et d (figure 19) : nous constatons ,contrairement à ce que nous pouvions attendre, que cette action se fait également sentir sur le premier stade de la décomposition de l'hexahydrate. En effet, la présence de traces d'acide sulfurique n'aboutit pas à une meilleure définition de la zone de stabilité du dihydrate, mais au contraire à la disparition de celle-ci. Cette action négative est donc opposée à celle observée lors de la déshydratation thermique de sulfates simples tels que : $BeSO_4$, 4 H_2O (53), $CoSO_4$, 6 H_2O ou $ZnSO_4$, 6 H_2O (54), en présence de faibles quantités d'acide sulfurique. Pour ces exemples, l'acide sulfurique a un rôle d'initiateur dans la germination et la cristallisation des hydrates intermédiaires. Dans notre cas, les différences de comportement observées doivent-elles donc être attribuées uniquement à l'acide sulfurique ? Il faut penser que, si son rôle n'est pas à exclure, d'autres paramètres, tels que des différences texturales du produit de départ, peuvent être également retenus.

Par ailleurs, nous avons préparé du sulfate acide de césium en portant à environ 250°C des quantités sensiblement équivalentes de sulfate neutre pur et d'acide sulfurique concentré (55).

La présence de $CsHSO_4$ comme produit de réaction (équation 2) peut être décelée par spectrométrie infrarouge. Les spectres d'absorption (figure 22) de $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O (courbe a), de l'hydroxysulfate $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3$, 2 H_2O (courbe b) et du produit issu de la déshydratation partielle du dihydrate (courbe c) ont été obtenus à l'aide d'un appareil PERKIN-ELMER 521 , en adoptant la technique classique de dispersion du produit pulvérulent dans le nujol entre deux lames de bromure de césium ou de chlorure d'argent.

La comparaison des spectres b et c de la figure 22 permet de retrouver, d'une part dans le domaine de 3600 à 3000 cm^{-1} deux bandes ν_{OH} bien résolues, d'autre part dans la région 2000 à 1500 cm^{-1}, la même allure pour les bandes de déformation des molécules d'eau . Par contre ,

dans la région des vibrations fondamentales du groupement sulfate (1200 - 400 cm^{-1}), apparait un nombre plus important de bandes, mais les maximums d'absorption attribués aux fréquences ν_1 de l'hydroxysulfate sont présents. Les bandes à 1240 , 850 , 600 et 598 cm^{-1} sont caractéristiques de $CsHSO_4$, comme en témoigne le spectre (figure 22, courbe d) , obtenu par pastillage du sulfate acide dans le bromure de césium (56 - 59).

Soulignons que les deux processus (2) et (3) sont évoqués pour la première fois, et plus spécialement la formation d'un hydroxysulfate comme étape intermédiaire dans des réactions de déshydratation d'hydrates simples.

Parmi tous les paramètres susceptibles d'influencer l'évolution thermique de $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O , la pression de vapeur d'eau se révèle donc comme étant l'un des facteurs importants ; mais il faut également retenir les conditions de préparation , qui peuvent modifier la texture de l'hydrate de départ. Les différences de comportement mises en évidence concernant les échantillons imbibés d'acide sulfurique sont en relation avec les modifications du nombre de défauts ponctuels en ion SO_4^{2-} dans les cristallites, corrélativement des ions H^+ sont certainement introduits dans le réseau.

V.2 Caractérisation de deux variétés du sel anhydre.

L'évolution jusqu'à 550°C de la phase anhydre suivie par thermogravimétrie ne montre pas la formation d'un nouveau composé intermédiaire stable. Mais, l'analyse thermique différentielle réalisée simultanément, fait apparaître successivement deux signaux (figure 19, courbe b) correspondant à des transformations endothermiques réversibles.

Le premier phénomène , situé à 430°C, indique une transformation polymorphique $Cs_2Cu(SO_4)_2\ \alpha \longrightarrow Cs_2Cu(SO_4)_2\ \beta$. Le signal aigu à 510°C correspond à la fusion de cette variété β. Par trempe rapide du produit fondu, on identifie par analyse radiocristallographique un nouveau système de raies attribué à $Cs_2Cu(SO_4)_2\ \beta$ - variété qui a pu être synthétisée par ailleurs à partir d'un mélange binaire $\left[Cs_2SO_4 + CuSO_4\right]$. Le dépouillement du diagramme de diffraction X correspondant à cette forme β permet de déterminer les distances interréticulaires figurant dans le tableau 17 .

Dépouillement du diagramme de poudre

d obs. A	Intensité
4,80	Tf
4,65	f
4,23	TF
3,86	m
3,84	M
3,82	Tf
3,75	M
3,73	f
3,68	m
3,65	m
3,49	m
3,43	F
3,39	M
3,37	M
3,35	F
3,28	M
3,140	f
3,123	TF
3,048	f
3,020	M
2,975	f
2,800	m
2,649	m
2,541	Tf
2,485	f
2,451	f
2,429	m
2,308	M

Tableau 17

$Cs_2Cu(SO_4)_2$ β

Notons que le polymorphisme des sulfates doubles du type $M_2^{I} M'^{II}(SO_4)_2$ a été caractérisé pour de nombreux sels par COT et al. (60 -62) , dans le cas où M^{I} = Na .

VI. CONCLUSION

Cette étude a permis d'isoler, dans le système ternaire Cs_2SO_4- $CuSO_4$- H_2O , d'une part un sulfate double $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O , d'autre part une nouvelle phase $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3$, 2 H_2O , très différente par son comportement des autres sels étudiés jusqu'ici . Sa composition a été déterminée par analyse chimique ; son obtention à l'état de monocristaux a rendu possible la détermination du système cristallin et des paramètres.

Les étapes successives de sa décomposition thermique ont été suivies par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle . La diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre GUINIER-LENNE s'est révélée être une technique intéressante , qui complète avantageusement celles que nous avons utilisées plus couramment. L'évolution de la phase anhydre amorphe n'a pas permis de mettre en évidence d'oxysulfate double de césium et de cuivre cristallisé . Par contre , deux variétés du sel anhydre $Cs_2Cu(SO_4)_2$, dont une a pu être synthétisée, ont été isolées.

Lors de la décomposition thermique de $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O , l'importance de la pression de vapeur d'eau , qui favorise la cristallisation des phases intermédiaires , a été soulignée . Mais d'autres facteurs semblent également intervenir sur la formation des germes et certainement sur leur croissance : nous retiendrons les conditions de cristallisation du produit de départ et la présence de traces d'acide sulfurique . Ces paramètres étaient quasiment sans effet sur la déshydratation de $K_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O .

Au cours de la pyrolyse de l'hexahydrate de césium - cuivre, nous avons décelé la formation d'un mélange biphasique : hydroxysulfate $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3$,(2-x)H_2O - $CsHSO_4$ après celle du dihydrate - processus évoqué pour la première fois .

Le comportement original de $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O par rapport aux autres sels de la famille $M_2^{I} M'^{II}(SO_4)_2$, 6 H_2O est à rapprocher de

la distinction établie par TUDO entre la schoenite de cuivre (63) et $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2$, 6 H_2O (64) .

CHAPITRE III

SUR L'EXISTENCE ET LA CARACTERISATION D'UNE NOUVELLE PHASE $KCu_2(OH)(SO_4)_2$, H_2O

I. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Les courbes de solubilité établies à 25, 51 et 61°C par CAVEN et MITCHELL (29) pour le système K_2SO_4 – $CuSO_4$ – H_2O ont permis de déterminer les limites d'existence d'un seul sulfate double $K_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O ; sel également mis en évidence par RICCI et FISCHER (30). Nous avons vu que sous l'effet d'une élévation de température, cet hexahydrate perd quatre molécules d'eau pour donner un dihydrate , stable dans un intervalle de température de 40°C environ ; cette première décomposition est suivie à 115°C du départ des deux dernières molécules d'eau et conduit au sulfate anhydre. Par ailleurs, le dihydrate a pu être obtenu à l'état de monocristaux, ce qui en a permis l'étude radiocristallographique.

KOHLER et FRANKE (15), dans une étude sur les sulfates doubles de la série $K - M^{II}$, avec M = Cu notamment, mettent en évidence, à partir de la solution, un hydroxysulfate de cuivre vert : $Cu_3(OH)_4SO_4$.

Antérieurement, GRAHAM (65) et BRUNNER (66) avaient déjà signalé, lors du chauffage d'une solution d'hexahydrate $K_2Cu(SO_4)_2$, $6H_2O$ entre 60° et 100°C, l'existence d'un hydroxysulfate de cuivre et de potassium trihydraté, de formule K_2SO_4, $Cu(OH)_2$, 3 $CuSO_4$, 3 H_2O , sans en préci-

ser par ailleurs aucune caractéristique .

Signalons enfin, que dans le cas où cette même solution d'hexahydrate de potassium - cuivre est portée à ébullition à plusieurs reprises, différents sulfates basiques de cuivre semblent se former ; ainsi, suivant PERSOZ (67), on obtient $3\ CuO, SO_3, 2\ H_2O$; pour REINDEL (68), $7\ CuO, 2\ SO_3, 7\ H_2O$.

L'examen de ces données nous a incités à poursuivre des essais de cristallisation dans le système $K_2SO_4 - CuSO_4 - H_2O$, afin de mettre en évidence, éventuellement, une phase distincte du dihydrate déjà décrit . Nous avons effectivement obtenu des cristaux très différents du dihydrate, par la couleur et le faciès . La phase ainsi isolée s'avère être un hydroxysel monohydraté de cuivre et de potassium , très proche par la formule du sel signalé par GRAHAM d'une part, et BRUNNER d'autre part (65, 66).

L'originalité de ce composé nous a conduit à en faire une étude détaillée ; aussi lui consacrerons-nous la suite de notre travail. Nous nous proposons son identification analytique et cristallographique, avant d'en aborder la décomposition thermique . Enfin, une étude structurale complètera les données radiocristallographiques précedemment établies.

II. PREPARATION ET ANALYSE CHIMIQUE

II.1 Préparation.

Des cristaux verts souvent associés sont obtenus par évaporation isotherme à 35°C d'une solution contenant des proportions sensiblement équimoléculaires des sulfates simples composants. La solution est légèrement alcoolisée pour faciliter l'apparition de cristaux convenablement formés. Le sulfate de potassium et le sulfate de cuivre utilisés sont des produits de qualité R.P. Prolabo. Cette première cristallisation est effectuée très lentement ; au bout de quelques jours, les premiers cristaux recueillis sont lavés et essorés. Ils sont transparents , pratiquement insolubles dans l'eau et paraissent subir une hydrolyse , d'autant plus rapide que l'état de division est plus important .

II.2 Analyse chimique.

Afin de déterminer la composition de cette nouvelle phase, nous en avons dosé les différents éléments. Celle-ci étant insoluble dans l'eau, toutes les analyses ont été effectuées en solution nitrique .

Le dosage du cuivre a été réalisé par polarographie, en présence de gélatine. Un étalonnage dans les mêmes conditions de diffusion a été fait à partir de solutions nitriques de sulfate de cuivre. Le dépouillement des différents polarogrammes obtenus conduit à un pourcentage pondéral en oxyde cuivrique de 41,5 % .

Pour le potassium, nous avons opéré par gravimétrie, en le précipitant à l'état de tétraphénylborate . Ces deux séries d'analyse relatives aux cations nous permettent de souligner que, dans la nouvelle phase isolée, le rapport $[Cu^{2+}]/[K^{+}] = 2$.

Le pourcentage pondéral en eau a été déterminé par thermogravimétrie . Enfin, le dosage des ions SO_4^{2-} a été réalisé par gravimétrie (méthode par précipitation du sulfate de baryum).

Le stade final de la décomposition correspondant à un mélange de CuO et de K_2SO_4 , nous avons pu, à partir des pertes de masse observées, vérifier le pourcentage pondéral global en (SO_3 + H_2O) et, par suite, celui en SO_3.

Après estimation des erreurs liées aux méthodes adoptées, l'accord entre les différents résultats est très acceptable. Les différents dosages nous ont conduits à représenter cette nouvelle phase par la formule "dualiste" : K_2SO_4, 3 $CuSO_4$, CuO, 3 H_2O ou sous forme plus condensée $KCu_2(OH)(SO_4)_2$, H_2O .

Nous verrons que l'analyse radiocristallographique permet d'adopter avec certitude cette deuxième formule .

Le tableau ci-dessous donne les pourcentages pondéraux des diverses " entités présentes " :

	CuO	K_2O	H_2O	SO_3
% expérimental	41,5	11,5	7,1	40,9
% théorique	40,45	11,96	6,87	40,71

Nous avons pu, par ailleurs, confirmer cette stoechiométrie en réalisant la synthèse d'une phase anhydre, isolée au cours du processus de décomposition thermique . Cette opération est réalisée à partir d'un mélange ternaire ($3\ CuSO_4 + K_2SO_4 + CuO$). Un examen plus approfondi de cette réaction sera présenté plus loin .

III. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

III.1 Sur monocristal.

Les paramètres cristallins ont été calculés par les méthodes de cristal tournant, de WEISSENBERG et de précession. Les diagrammes de WEISSENBERG correspondant à une rotation du cristal autour de [010] et de [001] conduisent à la détermination du système monoclinique.
Les paramètres de la maille sont :

$a = 8,95_7$ Å $b = 6,25_1$ Å $c = 7,62_6$ Å $\beta = 117°\ 37'$

$V = 381,7$ Å^3

Ces valeurs conduisent aux $(d_{hkl})_{calc.}$ figurant dans le tableau 18 .

La densité mesurée à 25°C, dans le phtalate de diéthyle , après dégazage, est $d_{exp.} = 3,44$, ce qui conduit à un nombre de groupements formulaires $KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$, $Z = 2$.
La densité calculée est alors $d_{théo.} = 3,40$.

Les extinctions systématiques observées satisfont aux conditions :

hkl pour $h + k = 2n+1$
(0k0 pour $k = 2n+1$)
(h0l pour $h = 2n+1$)

Tableau 18

Dépouillement du diagramme de poudre

$KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$

d obs. Å	d calc. Å	h	k	l	Intensité
6,76	6,75	0	0	1	100
4,91	4,91	1	1	0	48
4,65	4,65	1	1	$\bar{1}$	26
4,42	4,43	2	0	$\bar{1}$	43
3,96	3,96	2	0	0	8
3,52	3,52	1	1	1	8
3,48	3,49	2	0	$\bar{2}$	72
3,38	3,38	0	0	2	12
3,247	3,249	1	1	$\bar{2}$	82
3,124	3,123	0	2	0	5
2,886	2,884	2	0	1	71
2,834	2,834	0	2	1	90
2,682	2,684	3	1	$\bar{1}$	48
2,551	2,552	2	2	$\bar{1}$	77
2,518	2,522	2	0	$\bar{3}$	9
2,471	2,469	1	1	2	14
2,452	2,453	2	2	0	14
2,434	2,434	3	1	0	3
2,324	2,326	2	2	$\bar{2}$	48
2,291	2,292	0	2	2	5
2,211	2,215	4	0	$\bar{2}$	1
2,194	2,197	4	0	$\bar{1}$	4
2,176	2,180	3	1	$\bar{3}$	3
2,131	2,129	2	0	2	13
2,030	2,030	3	1	1	2
2,012	2,013	1	3	0	1
1,993	1,995	1	3	$\bar{1}$	2
1,982	1,982	4	0	0	8

Tableau 18 (suite et fin)

$KCu_2(OH)(SO_4)_2,H_2O$

d obs. Å	d calc. Å	h k l	Intensité
1,959	1,962	2 2 $\bar{3}$	11
1,869	1,869	1 3 1	2
1,826	1,825	0 2 3	10
	1,829	1 3 $\bar{2}$	
1,804	1,798	4 2 $\bar{1}$	6
1,795	1,791	3 1 $\bar{4}$	9
1,760	1,759	2 2 2	7
	1,758	1 1 $\bar{4}$	
1,741	1,745	4 0 $\bar{4}$	9
1,704	1,705	3 3 $\bar{1}$	10
1,695	1,700	4 0 1	23
1,687	1,688	0 0 4	9
	1,673	4 2 0	
1,673	1,672	3 3 $\bar{2}$	11
	1,670	5 1 $\bar{1}$	
1,655	1,655	2 0 3	2
1,634	1,635	3 3 0	4
1,623	1,625	2 2 $\bar{4}$	8
1,560	1,561	0 4 0	12
1,520	1,521	0 4 1	3
1,493	1,493	4 2 1	9
	1,494	3 3 1	
1,473	1,472	2 4 $\bar{1}$	5
1,462	1,462	2 2 3	7
1,452	1,452	2 4 0	4

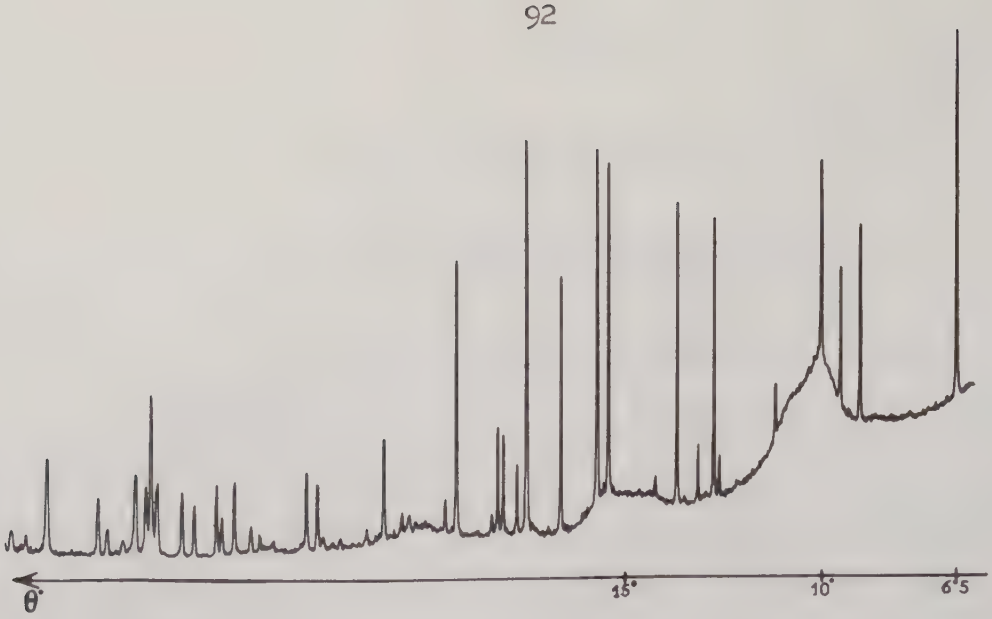
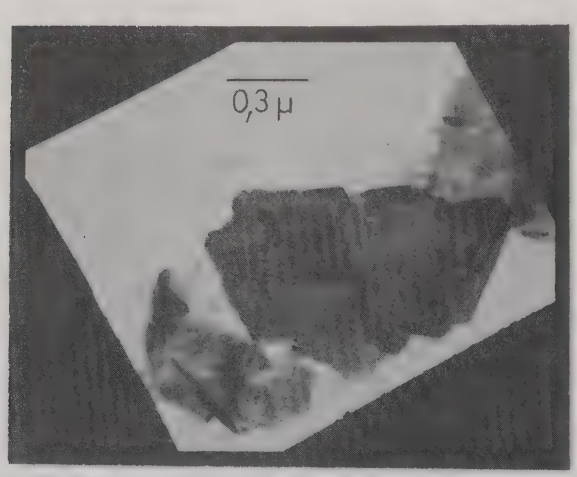
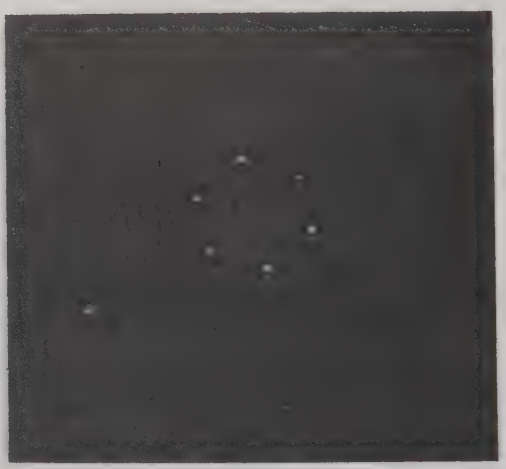


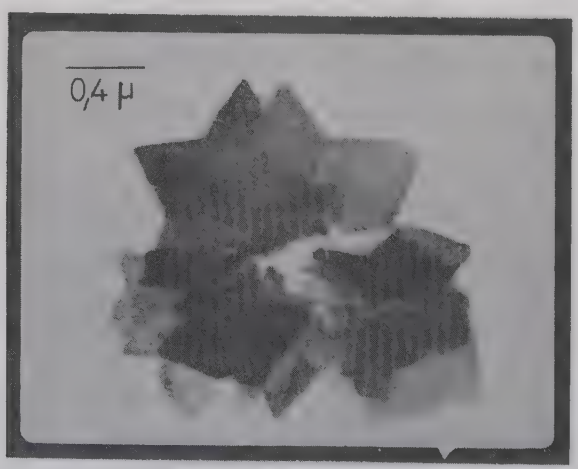
Figure 23 : Enregistrement densitométrique du diagramme de diffraction X de $KCu_2(OH)(SO_4)_2$, H_2O

Cliché 24.

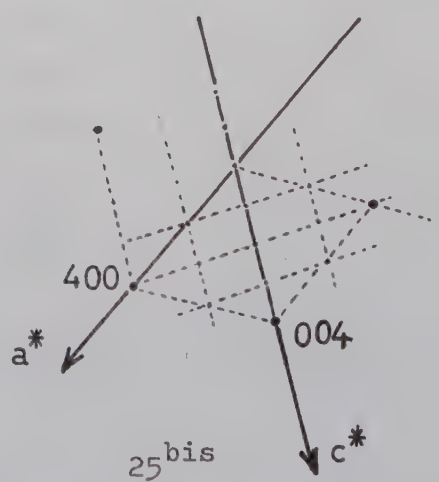




Cliché 29.



25



25bis

Cliché 24 : $KCu_2(OH)(SO_4)_2$, H_2O

Cliché 25 : Microdiffraction (H.T = 100 kV)

Figure 25bis : Interprétation du cliché 25

Cliché 29 : Cristaux d'hydroxysel : assemblages étoilés et lamellaires

On en déduit trois possibilités pour le groupe spatial : C2/m , Cm ou C2 (23) . Ceux-ci sont incompatibles avec la formule : K_2SO_4, 3 $CuSO_4$, CuO, 3 H_2O , qui implique en effet Z = 1 .

III.2 Sur poudre.

Les spectres de diffraction X ont été obtenus sur films avec un montage SEEMANN-BOHLIN par transmission, en utilisant le rayonnement Kα du fer (40 KV , 7 mA). Le cliché, dont la figure 23 donne un enregistrement densitométrique , révèle la présence d'un produit bien cristallisé. Le système de raies observées ne permet pas d'identifier d'autres phases susceptibles d'être isolées, à savoir : les sulfates simples K_2SO_4 et $CuSO_4$, l'oxyde CuO , l'oxysulfate Cu_2OSO_4 ou les hydroxysels : $Cu_4(OH)_6SO_4,H_2O$; $Cu_4(OH)_6SO_4$ et $Cu_3(OH)_4SO_4$ ... Les distances interréticulaires de ce nouveau composé sont rassemblées dans le tableau 18 .

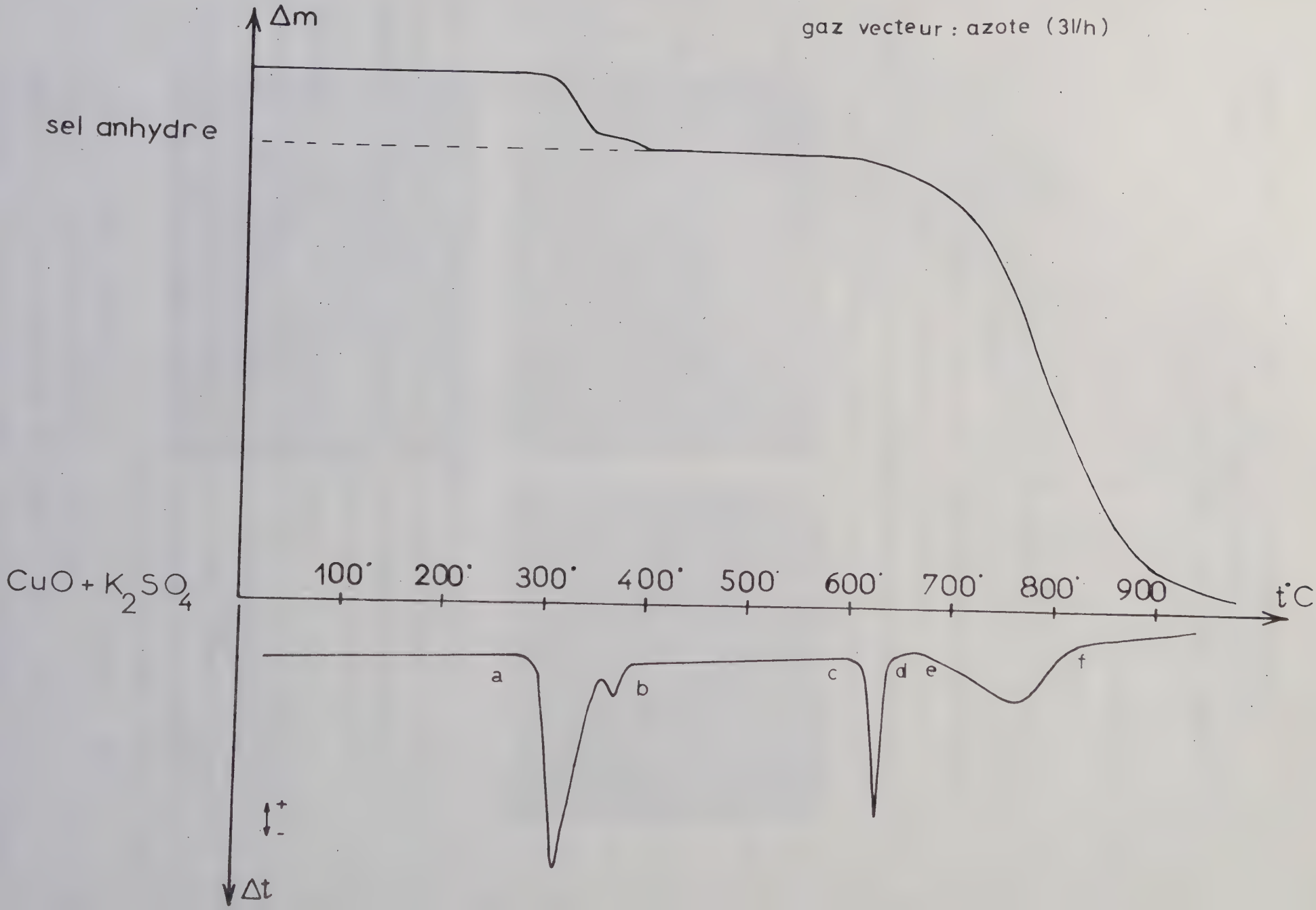
Par observation directe au microscope électronique, nous avons pu examiner cette nouvelle phase du point de vue morphologique et confirmer ses caractéristiques cristallographiques . La micrographie représentée sur le cliché 24 correspond à des cristaux d'hydroxysel. La microdiffraction effectuée sur de tels cristallites donne le diagramme du cliché 25 , dont l'interprétation est donnée figure 25^{bis} .

Ce spectre de taches particulièrement net, n'est autre que la section du réseau réciproque perpendiculaire à la rangée [010]. Interprété du point de vue quantitatif, il permet de déterminer les paramètres a et c de l'hydroxysulfate étudié.

Dans le cas présent, les valeurs obtenues par microscopie et diffraction des électrons concordent assez bien avec celles fournies par les rayons X. Certes, une microdiffraction ne suffit pas, mais il est assez difficile d'en obtenir d'autres sous des orientations différentes, surtout lorsque les cristaux ont des directions de croissance privilégiées ou des clivages faciles comme c'est le cas ici.

Figure 26 : Décomposition thermique de $KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$ – montée linéaire de température : 190°C/h

gaz vecteur : azote (3l/h)



IV. DECOMPOSITION THERMIQUE

IV.1 Etude de la déshydratation.

La figure 26 montre les résultats d'une expérience de thermogravimétrie et d'une analyse thermique différentielle , réalisées en régime de température linéairement croissante (190°C/h), sous courant d'azote (3l/h). Il faut constater tout d'abord que le produit de départ est stable dans un grand domaine de température, la décomposition ne s'amorçant qu'à 290°C . La présence d'un palier très net s'étendant de 405° à 595°C traduit l'existence d'un composé intermédiaire stable .

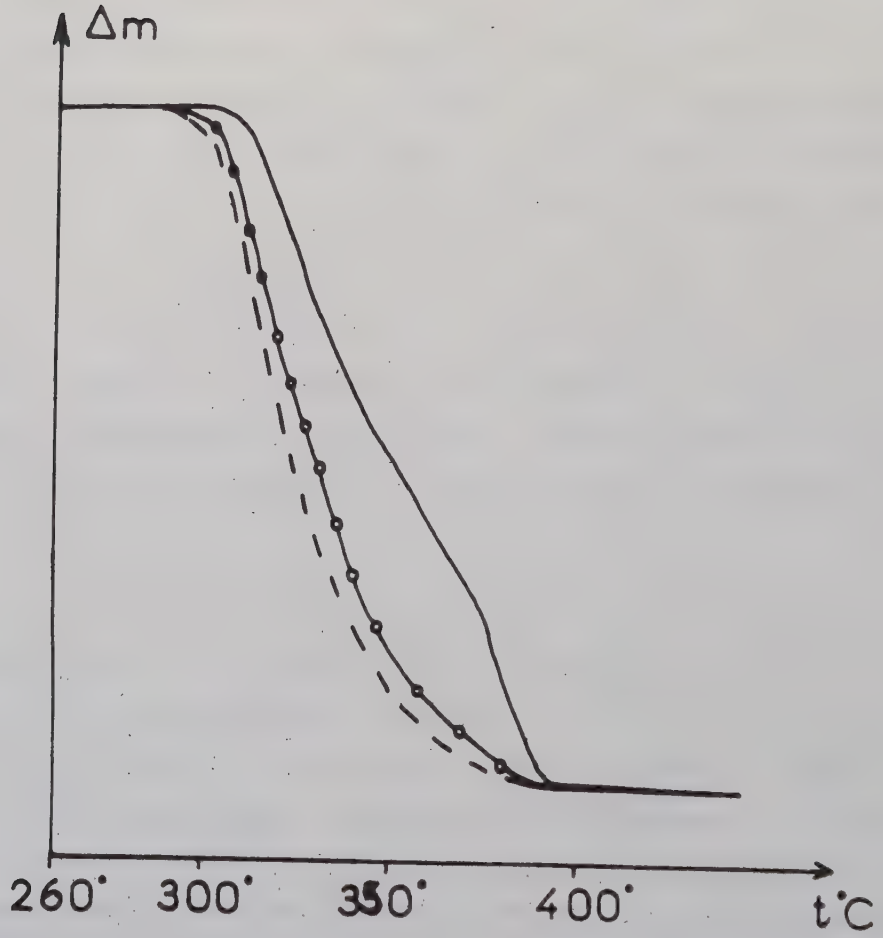
Au cours de la première transition se manifeste un ralentissement plus ou moins marqué (figure 26), paraissant être fonction de la vitesse de chauffe et de la quantité de produit mise en jeu pour la thermogravimétrie (figure 27). En fait, quelle que soit la vitesse de chauffe, ce phénomène se traduit en analyse thermique différentielle par l'existence de deux signaux. Des prélèvements examinés par analyse radiocristallographique à différents degrés de déshydratation , permettent de penser que dans un premier stade le sel anhydre formé est ou bien "amorphe" ou qu'il existe un maintien de structure de la phase initiale jusqu'à un taux de transformation voisin de 50 %. Des observations au microscope électronique tendent plutôt à confirmer la première hypothèse.

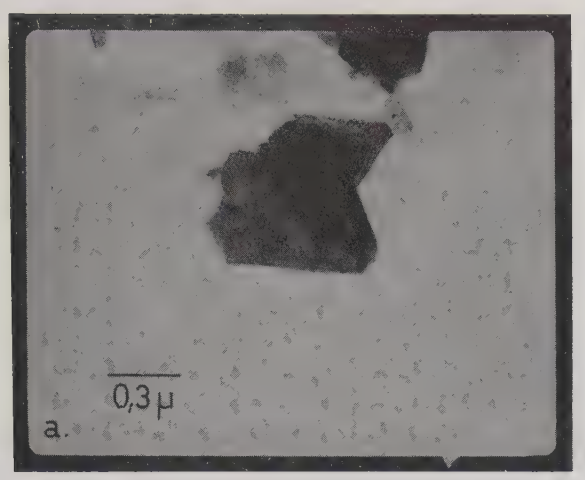
La figure 28 a donne un aspect des cristaux, souvent associés de l'hydroxysel étudié. Nous avons observé, à la suite d'une étude statistique sur un grand nombre d'échantillons, que les types d'habitus cristallographique les plus fréquemment rencontrés sont ceux représentés par les figures 24, 28 a et 29 . Le cliché 28 b montre, outre les cristaux de départ, l'apparition de plaquettes fusiformes et peu développées que l'on doit attribuer à la phase anhydre. Celle-ci subit effectivement un changement de cristallisation comme le montre l'échantillon observé en 28 c et, correspondant à un prélèvement en fin de déshydratation.

Le signal d'analyse thermique différentielle ab (figure 26) peut donc être interprété comme la résultante de trois mécanismes : déshydratation endothermique conduisant à une phase "amorphe", processus de recristallisation faiblement exothermique de cette phase et fin de déshydratation conduisant directement à une phase anhydre cristallisée. Il semble

Figure 27 : Influence de la vitesse de chauffe et de la masse mise en jeu sur l'allure des courbes de déshydratation de $KCu_2(OH)(SO_4)_2$, H_2O.

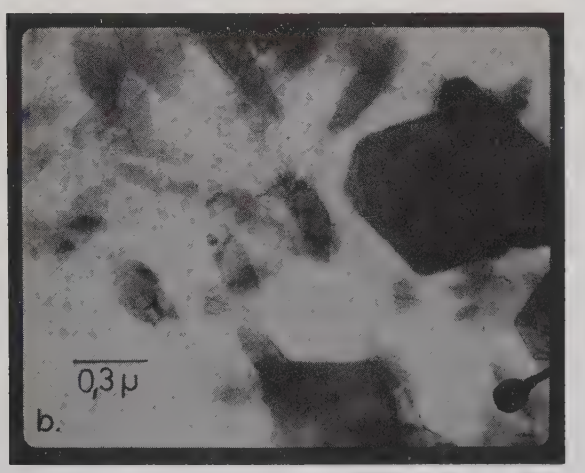
— 210 mg. 125°C/h
– – 157 mg. 66°C/h
—•— 5 mg. 110°C/h





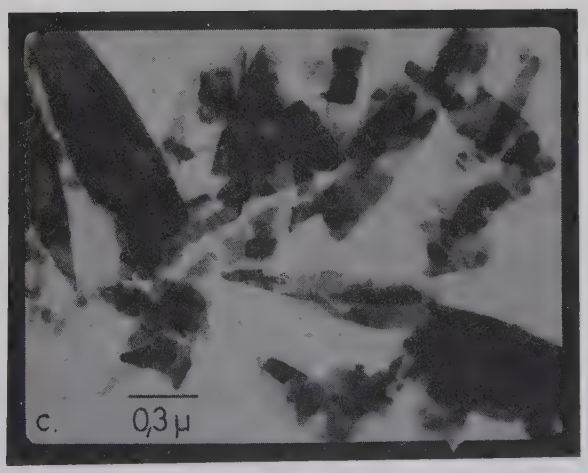
Produit de départ

$KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$



En cours de déshydratation

(taux de transformation 50%)



Phase anhydre

$K_2Cu_4O(SO_4)_4$ α

Figure 28: Evolution lors de la déshydratation, suivie au microscope électronique (G = 30000)

Dépouillement des diagrammes de poudre

d obs. Å	Intensité
8,93	100
7,69	7
6,92	86
6,70	3
6,59	18
6,10	48
4,94	7
4,89	14
4,46	9
4,34	4
4,19	17
3,90	42
3,85	28
3,74	23
3,66	10
3,53	9
3,49	13
3,37	13
3,33	16
3,25	11
3,159	14
3,122	44
3,076	14
3,005	29

Tableau 19

$K_2Cu_4O(SO_4)_4$ α

d obs. Å	Intensité
8,92	100
7,69	9
6,60	36
6,54	25
6,44	32
5,27	9
4,75	10
4,59	6
4,52	4
4,20	30
3,96	6
3,86	38
3,84	32
3,61	35
3,53	23
3,48	12
3,40	11
3,30	8
3,26	17
3,24	9
3,21	6
3,160	7
3,149	7
3,080	27
2,997	10
2,973	14
2,836	55

Tableau 20

$K_2Cu_4O(SO_4)_4$ β

quasiment impossible de séparer, dans les conditions adoptées, le processus de déshydratation de celui de déshydroxylation.

Simultanément réalisée avec l'analyse thermique différentielle, l'analyse des gaz émis par chromatographie sur colonnes de porapak Q ne signale qu'un dégagement d'eau au cours de cette première étape de la décomposition .

Le premier processus peut donc être traduit par la réaction :

$$2\left[KCu_2(OH)(SO_4)_2,\ H_2O\right] \longrightarrow 3\ H_2O + K_2Cu_4O(SO_4)_4\ \alpha$$

Le produit anhydre ainsi formé (variété α) a pu être caractérisé par son diagramme de diffraction X . Les distances interréticulaires de ce composé sont rassemblées dans le tableau 19 .

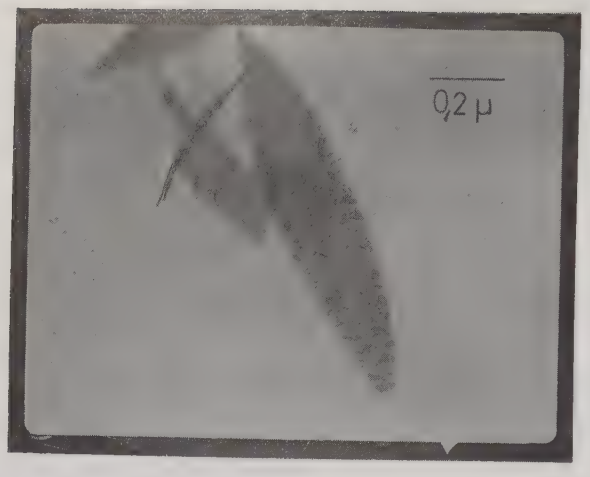
Le comportement observé établit une nette différenciation entre le sel $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3,\ 2\ H_2O$ précédemment étudié et cette nouvelle phase , mais dans les deux cas, il est délicat de distinguer déshydratation et déshydroxylation .

IV.2 Pyrolyse du sel anhydre.

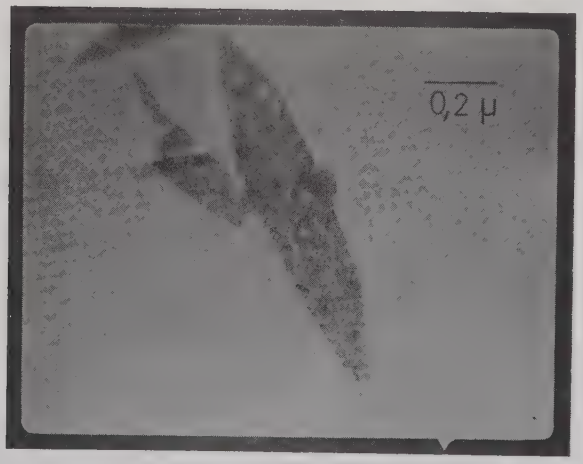
L'évolution à plus haute température de la phase anhydre, suivie par thermogravimétrie , ne montre pas la formation de phase intermédiaire stable avant le stade final où l'on identifie K_2SO_4 et CuO , quelle que soit la vitesse de chauffe adoptée. Mais l'analyse thermique différentielle réalisée simultanément montre un signal aigu cd réversible (figure 26) correspondant à une fusion. Remarquons que la décomposition s'amorce en milieu non fondu .

Par trempe du système juste après la fusion, on identifie, par analyse radiocristallographique, un nouveau système de raies attribué à une variété polymorphique $K_2Cu_4O(SO_4)_4\ \beta$, synthétisée par ailleurs. Cette variété a été caractérisée par son diagramme de diffraction X et ses distances interréticulaires figurent dans le tableau 20. Le pic ef (figure 26) correspond à la décomposition en milieu fondu .

La pyrolyse du sel anhydre peut donc être schématisée par

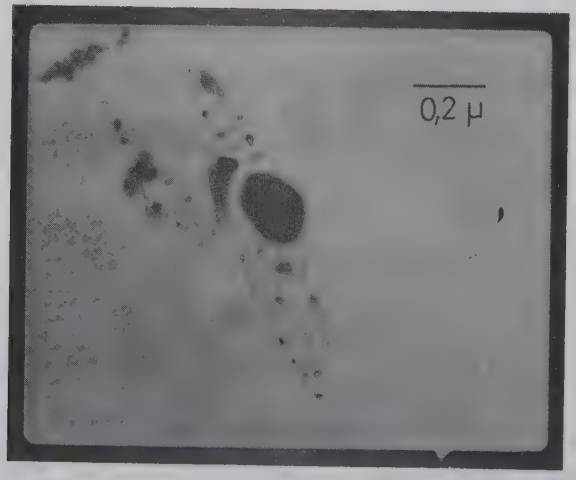


$K_2Cu_4O(SO_4)_4$ α



Début de fusion

de $K_2Cu_4O(SO_4)_4$ α



$K_2Cu_4O(SO_4)_4$ β

Figure 30 : Evolution de la phase $K_2Cu_4O(SO_4)_4$ α par chauffage sous le faisceau d'électrons

(G = 48000)

la réaction :

$$K_2Cu_4O(SO_4)_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 4\ CuO + 3\ SO_3 \rightleftharpoons 3\ SO_2 + 3/2\ O_2$$

Nous avons pu suivre par microscopie électronique, le processus de fusion de la phase anhydre α (une représentation suggestive est donnée par la figure 30) et identifier, après refroidissement, la phase β. Un enregistrement densitométrique de ces deux variétés polymorphiques est donné figure 31 .

V. SYNTHESE DU COMPOSE $K_2Cu_4O(SO_4)_4$ β

La synthèse d'une des deux phases anhydres précédemment décrites a pu être réalisée à 500°C, à partir d'un mélange ternaire K_2SO_4 + 3 $CuSO_4$ + CuO (initialement gris foncé).

Le diagramme de rayons X du produit vert obtenu est conforme aux données du tableau 20. Un examen par analyse thermique différentielle du comportement de ce mélange ternaire (figure 32) met en évidence au voisinage de 500°C un phénomène exothermique ab correspondant à la réaction de synthèse .

Il est bien connu, depuis les travaux d'HEDVALL (69,70), que les changements polymorphiques provoquent souvent un accroissement considérable de la vitesse de réaction entre solides. Ici, il faut noter que la synthèse est totale avant la transition : K_2SO_4 orthorombique $\rightleftharpoons$ K_2SO_4 hexagonal. L'existence du pic cd paraît due à la présence de K_2SO_4 non combiné (un excès de K_2SO_4 a été volontairement ajouté au mélange stoechiométrique , pour la courbe présentée). Sur ce changement polymorphique , divers travaux s'accordent pour un point de transition de 586 ± 2°C (71 - 74).

Le signal ef correspond à un processus de fusion analogue au pic cd de la figure 26 ; enfin, gf traduit la dégradation en K_2SO_4 et CuO .

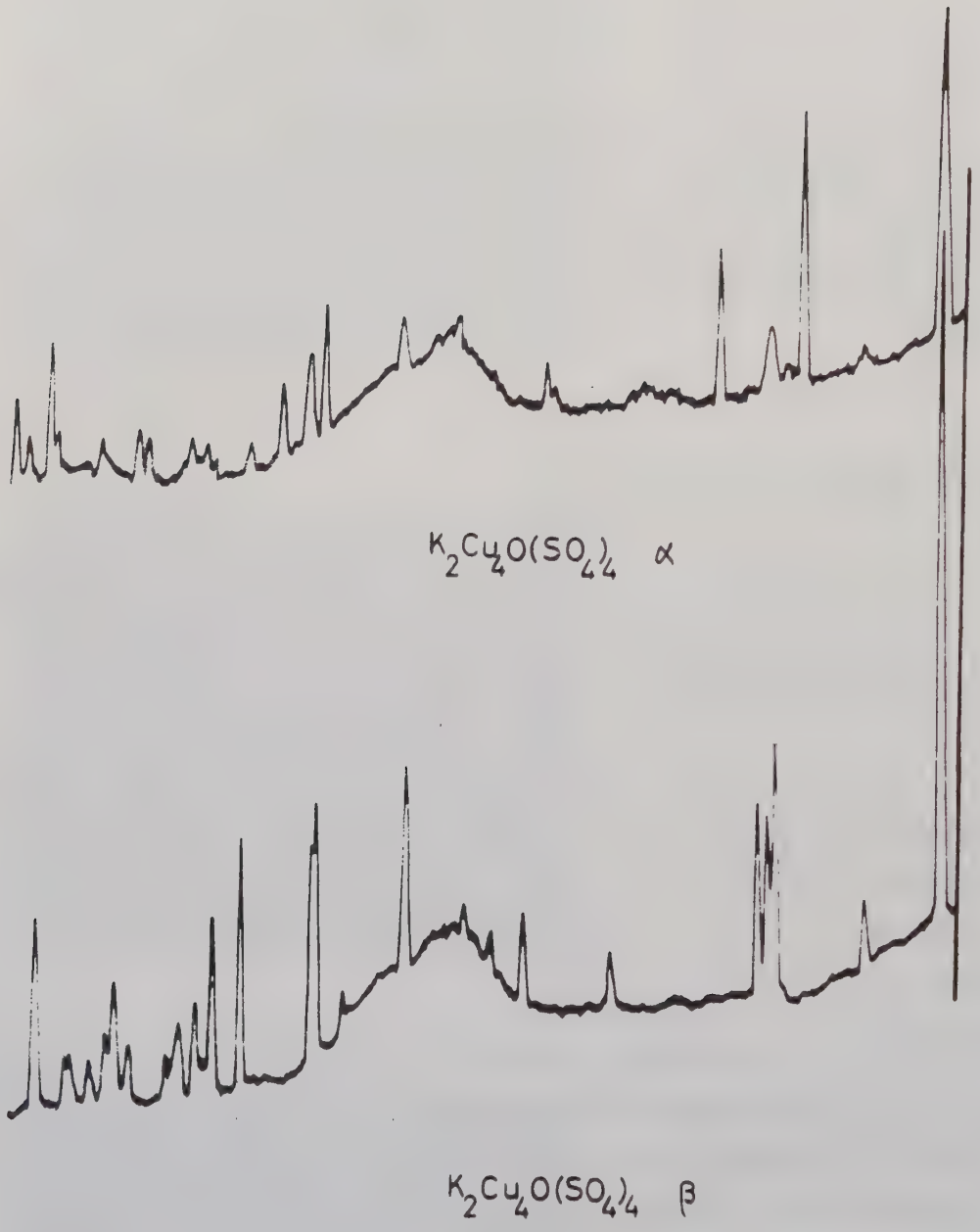
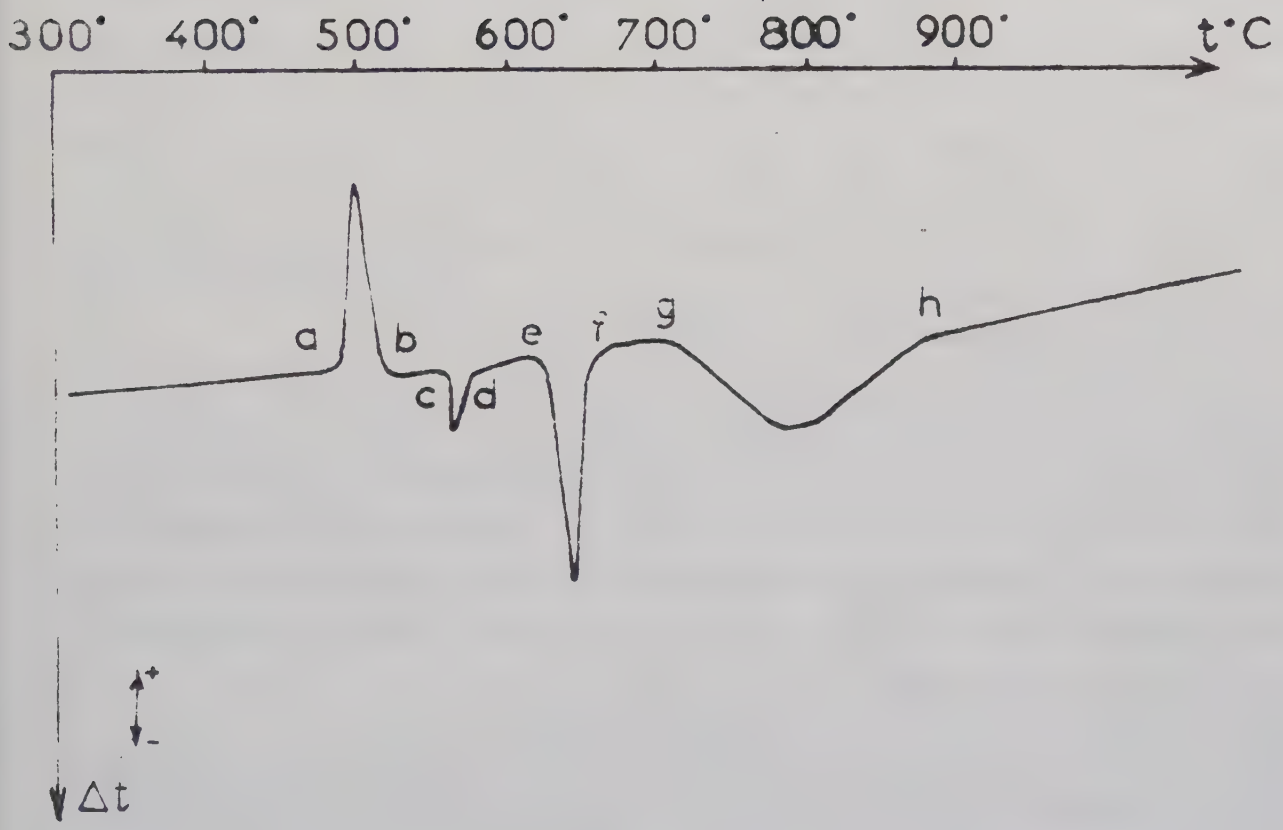


Figure 31 : Enregistrements densitométriques des diagrammes de diffraction X des phases $K_2Cu_4O(SO_4)_4$ α et β.

Figure 32 : Analyse thermique différentielle du mélange triphasique K_2SO_4 + 3 $CuSO_4$ + CuO

montée linéaire de température : ∝ 7°C/h.



Rappelons que dans le cas de $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3$, 2 H_2O , il nous a été impossible d'isoler un oxysulfate anhydre cristallisé : $Cs_6Cu_4O(SO_4)_6$ par exemple, aussi bien par décomposition du sel de départ qu'à partir d'un mélange ternaire Cs_2SO_4 + 3 $CuSO_4$ + CuO .

VI. EVOLUTION EN PHASE AQUEUSE DE L'HYDROXYSULFATE $KCu_2(OH)(SO_4)_2$, H_2O ET DES OXYSELS $K_2Cu_4O(SO_4)_4$

Les cristaux de l'hydroxysulfate hydraté isolés ont été réduits en poudre et soumis à l'action de l'eau distillée à température ambiante et à 100°C . Pour accélérer la réaction, on a conjugué l'action de l'eau à celle d'une source d'ultrasons . Quelle que soit la température, il n'est pas possible de dissoudre tout l'échantillon ; un résidu bleu-vert est isolé par décantation et filtration ; il s'agit de l'hydroxysel pur : $Cu_4(OH)_6SO_4$ pour tous les échantillons traités à température ambiante. Le résidu d'un traitement à 100°C apparaît constitué d'un ensemble au moins triphasique , où sont décelés essentiellement par analyse radiocristallographique $Cu_4(OH)_6SO_4$ et $Cu_3(OH)_4SO_4$.

Ces sulfates basiques de cuivre sont des sels complexes, peu solubles ; ils ont fait l'objet de nombreuses études (50, 75 - 77), certaines de leurs caractéristiques étant encore assez mal définies. Leur constitution, leur domaine de stabilité, l'influence des conditions opératoires (température, concentration, vieillissement) ont été fort discutés . Ces hydroxysulfates existent à l'état naturel et sont respectivement connus sous le nom de brochantite et d'antlérite .

Le phénomène d'hydrolyse observé justifie la mise en évidence de l'hydroxysulfate $Cu_3(OH)_4SO_4$,mentionné par KOHLER et FRANKE (15) dans le système ternaire K_2SO_4 – $CuSO_4$ – H_2O à 100°C . Dans les mêmes conditions, les hydrates $K_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O et $K_2Cu(SO_4)_2$, 2 H_2O subissent une dissolution franche.

Il est possible de représenter l'action de l'eau à température ordinaire par la réaction :

$$2\left[KCu_2(OH)(SO_4)_2,\ H_2O\right] + 2\ H_2O \longrightarrow Cu_4(OH)_6SO_4 + K_2SO_4 \text{ dissous} + 2\ H_2SO_4$$

La libération d'acide sulfurique explique le léger bleuissement de la solution par passage en solution d'une partie des ions Cu^{2+}. La formation de l'hydroxysel $Cu_3(OH)_4SO_4$ en faible proportion aux environs de 100°C n'est pas surprenante : les conditions signalées pour préparer ce composé n'étant pas totalement réalisées ici (50).

Enfin, les oxysels $K_2Cu_4O(SO_4)_4$ α et β, traités par l'eau à 20°C, conduisent aussi à la formation de $Cu_4(OH)_6SO_4$.

Le comportement observé pour ces trois sels confirme leur appartenance respective au groupe des hydroxysulfates et des oxysulfates. Il permet une nette et rapide différenciation entre le monohydrate : $KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$ d'une part , le sel de TUTTON et ses produits de déshydratation d'autre part - tous isolés dans le même système K_2SO_4– $CuSO_4$– H_2O .

VII. ANALYSE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE (région de 3μ)

Les résultats précédents nous ont conduits à ne retenir que la formule $KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$ pour le nouveau sel isolé , soit l'existence d'un groupement -OH pour une molécule d'eau . Or, le spectre infrarouge dans la région de 3300 cm^{-1} ne permet pas de distinguer de bande fine attribuable aux vibrations de valence du groupement -OH , comme c'est le cas pour des échantillons de $Cu_3(OH)_4SO_4$ et $Cu_4(OH)_6SO_4$ (figure 33 , courbes a et b).

Même pour un produit mal cristallisé , cas de l'hydroxysulfate $Cu_4(OH)_6SO_4$ (surface spécifique de l'ordre de 170 m^2/g), la résolution des bandes OH est encore bonne (figure 33 , courbe c). Ici d'ailleurs, le bon état de cristallisation de $KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$ n'est pas en cause (voir figure 23).

L'examen d'un échantillon de langite $Cu_4(OH)_6SO_4, H_2O$, pour lequel $[OH]/[H_2O] = 6/1$ conduit à un enregistrement mieux résolu que celui d'OMORI et KERR (78), avec deux bandes fines à 3595 et 3575 cm^{-1} mais le spectre dans la région de 3500 à 3100 cm^{-1} est finalement plus proche de celui d'un hydrate que des hydroxysels anhydres et ne permet pas de distinguer les bandes de valence du groupement -OH de celles de

Figure 33 : Spectres infrarouges réalisés dans l'hexachlorobutadiène (lames de CaF_2)

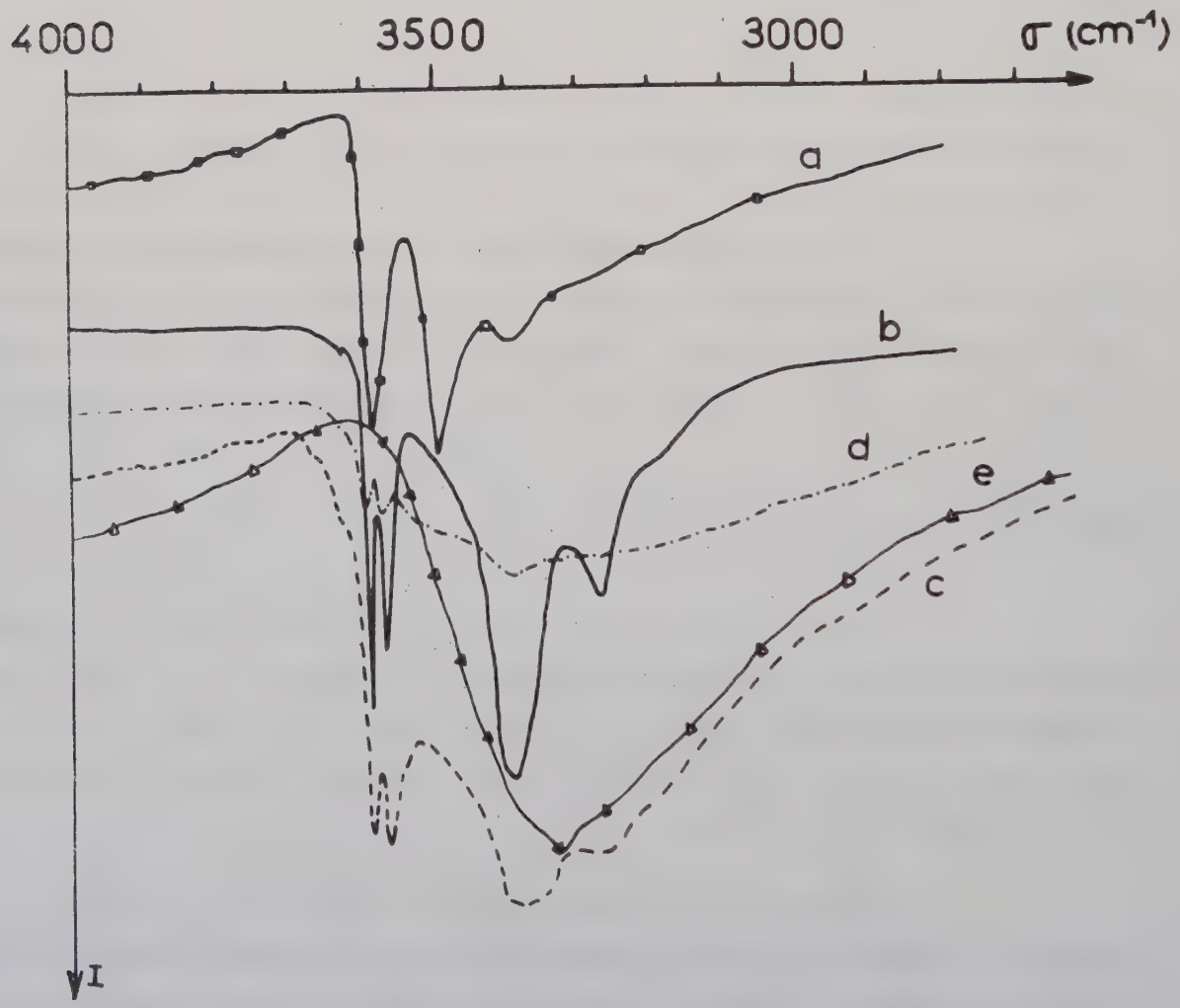
a —o—o— $Cu_3(OH)_4SO_4$

b —— $Cu_4(OH)_6SO_4$ | surface spécifique : 20 m^2/g.

c – – – $Cu_4(OH)_6SO_4$ | " " 170 m^2/g.

d —·—·— $Cu_4(OH)_6SO_4$, H_2O

e —Δ—Δ— $KCu_2(OH)(SO_4)_2$, H_2O



la molécule d'eau.On comprend ainsi que cette distinction sera au-moins aussi difficile pour le composé $KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$, si les bandes -OH sont dans le même domaine de nombres d'ondes . Par ailleurs, l'analyse structurale (chapitre IV) ne permet pas d'établir une distinction nette entre le site de l'atome d'oxygène du groupement OH et celui de la molécule d'eau. Ce résultat se trouve en accord avec l'analyse du spectre infrarouge .

Les conditions de formation, le processus de déshydratation, la sensibilité à l'hydrolyse du produit anhydre ou de l'hydroxysel de départ rendent vain tout essai de deutériation sélective .

La comparaison des spectres infrarouges obtenus par pastillage dans le bromure de potassium à température ordinaire et à basse température (figure 34) montre de très légères modifications dans le domaine 1300 - 1050 cm^{-1} et d'autres plus importantes dans les régions caractéristiques de l'eau (3 et 6μ) ; mais ces quelques données mériteraient un examen plus approfondi et sont actuellement insuffisantes pour conclure à un changement de phase à basse température.

Ainsi, quels que soient les domaines examinés et, comme pour $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3, 2\ H_2O$, il est net que le caractère d'hydroxysel se trouve apparemment masqué pour la spectrométrie infrarouge .

Il est par ailleurs intéressant de souligner les possibilités analytiques de la spectrométrie infrarouge , mise à profit dans l'étude des processus d'hydrolyse étudiés précédemment . En effet, s'il existe une nette différence entre un produit de surface spécifique de 20 m^2/g (figure 33 , b) et un de 170 m^2/g (figure 33 , c) , les bandes caractéristiques du spectre infrarouge sont encore bien résolues dans ce dernier cas , alors que le diagramme de diffraction X donne un système de raies peu exploitable .

VIII. CONCLUSION

Cette étude nous a permis d'isoler dans le système ternaire $K_2SO_4 - CuSO_4 - H_2O$ une nouvelle phase $KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$, différente par sa formule et son comportement lors de la dégradation thermique

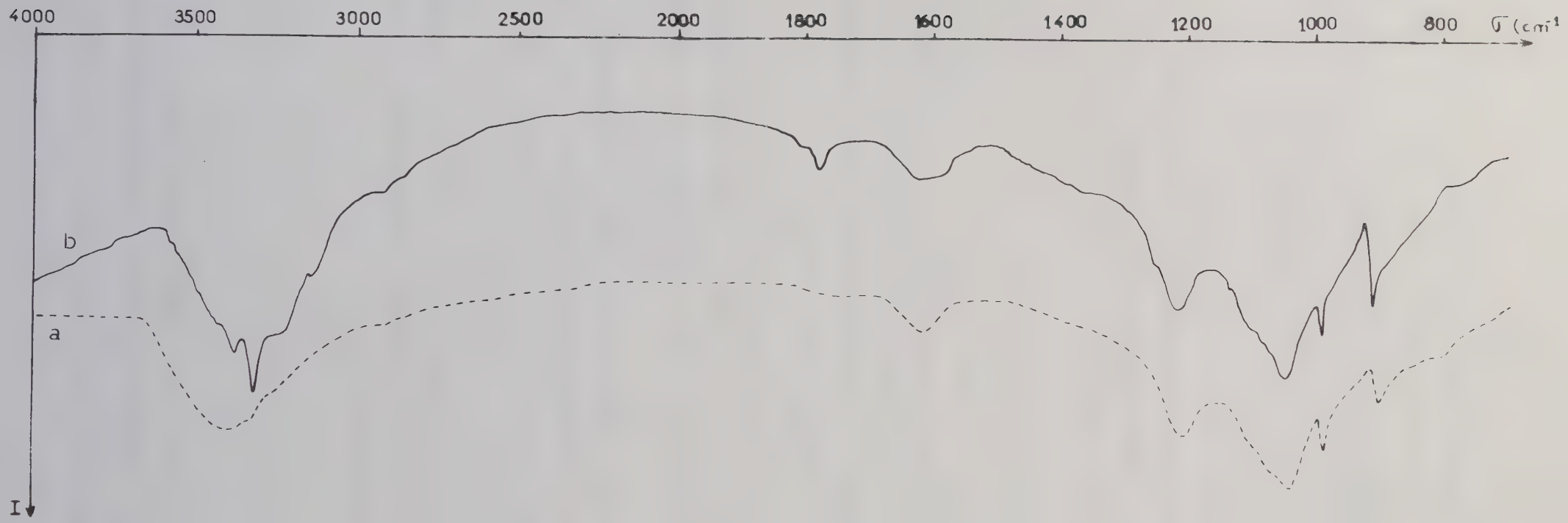


Figure 34 : Spectres infrarouges de $KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$ (Pastilles de KBr)

(a) température ordinaire

(b) basse température

de l'hydroxysel $Cs_2Cu_2(OH)(SO_4)_3$, $2\ H_2O$, précédemment trouvé dans le système Cs_2SO_4– $CuSO_4$– H_2O (51) .

Par sa composition, elle est à rapprocher des "chromates doubles" de cuivre ou de cobalt : K_2CrO_4, CoO, $3\ CoCrO_4$, $3\ H_2O$, l'ion K^+ pouvant être substitué par NH_4^+ , Co^{2+} par Cu^{2+} – sels signalés par GROGER (79) et dont l'examen est poursuivi au laboratoire (80).

Son obtention à l'état de monocristaux nous a permis de préciser système cristallin et paramètres , et d'entreprendre son étude structurale - sujet qui sera abordé dans le prochain chapître .

Les diverses étapes de sa décomposition thermique ont été précisées par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle. Le bilan réactionnel correspondant à la pyrolyse du sel hydraté peut être schématisé par la réaction :

$$2\ KCu_2(OH)(SO_4)_2,\ H_2O \longrightarrow 3\ H_2O + K_2Cu_4O(SO_4)_4$$

Ce nouveau composé s'apparente essentiellement au groupe des hydroxysels , bien que ce caractère soit apparemment masqué en spectrométrie infrarouge.

Deux variétés du sel anhydre $K_2Cu_4O(SO_4)_4$, dont une a pu être synthétisée , ont été isolées ; leur évolution en phase aqueuse comme celle de $KCu_2(OH)(SO_4)_2$, H_2O conduit aux mêmes hydroxysels : $Cu_4(OH)_6SO_4$ et $Cu_3(OH)_4SO_4$.

CHAPITRE IV

ETUDE STRUCTURALE DE $KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$

I. INTRODUCTION

Des essais de cristallisation poursuivis dans les systèmes ternaires $M^ISO_4 - CuSO_4 - H_2O$ (M^I = Cs, K) ont montré qu'il est possible de préparer des monocristaux de sulfate double hexahydraté $M^I_2Cu(SO_4)_2, 6\ H_2O$, de dihydrate $K_2Cu(SO_4)_2, 2\ H_2O$ et d'hydroxysel, ayant respectivement pour formule $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3, 2\ H_2O$ et $KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$. Alors que les hexahydratés sont isotypes, nous venons de voir que les hydroxysels diffèrent par leur formule et leur comportement thermique.

Parmi les hydroxysulfates doubles décrits, citons la natrocalcite $NaCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$, dont l'étude cristallographique est due à PALACHE et WARREN (81). La structure déterminée par RUMANOVA et VOLODINA (82) mentionne une liaison par pont hydrogène particulièrement courte (2,42 Å).

Récemment à partir des systèmes sulfate alcalin - sulfate de cobalt - eau, DUBLER et OSWALD (83) ont pu cristalliser une série d'hydroxysulfates doubles $M^I_2Co_3(OH)_2(SO_4)_3, 2\ H_2O$ ($M^I = K^+$, NH_4^+, Rb^+, Cs^+ ou Tl^+), différents de ceux précédemment mentionnés.

La natrocalcite et $KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$ étant étroitement apparentés, nous avons tenté de parfaire le modèle élaboré afin de mieux exploiter les résultats observés par spectrométrie infrarouge. Rappelons de plus que, dans les conditions adoptées, il nous a été impossible de séparer le processus de déshydratation de celui de déshydroxylation.

Le bilan réactionnel correspondant à la pyrolyse du sel hydraté peut être schématisé par la réaction :

$$2\ KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O \longrightarrow 3\ H_2O + K_2Cu_4O(SO_4)_4$$

Aussi avons-nous cherché à expliquer ces observations en précisant la répartition des atomes dans la maille ainsi que les distances interatomiques.

II. DONNEES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES PRECEDEMMENT ETABLIES

Les paramètres de la maille élémentaire fournis par les clichés de cristal tournant et de WEISSENBERG , pour une rotation du cristal autour de [010] et [001] sont, après affinement par une méthode de moindres carrés (84), (voir chapitre III, paragraphe III):

$a = 8,95_7$ Å $\quad b = 6,25_1$ Å $\quad c = 7,62_6$ Å

$\alpha = \gamma = 90°$ $\quad \beta = 117° 37'$

Ces valeurs conduisent à deux groupements formulaires par maille ; la densité calculée est en bon accord avec nos déterminations expérimentales.

Les extinctions systématiques observées satisfont aux conditions des groupes spatiaux C2/m , Cm et C2 .

III. MESURE DES INTENSITES ET EXPLOITATION DES RESULTATS

Tous les clichés sont obtenus avec la radiation $K\alpha$ du cuivre. Nous avons utilisé la méthode classique d'enregistrement sur trois films superposés pour les strates hk0 , hk1, hk2, hk3, hk4 d'une part, h0l, h1l, h2l, h3l d'autre part (chambre de WEISSENBERG).

Les intensités des réflexions considérées sont intégrées par le système de WIEBENGA et mesurées au densitomètre . Cinq réflexions très intenses entachées d'erreurs de mesure, n'ont pas été prises en considération; (il s'agit des réflexions 202, $20\bar{1}$, 021, $20\bar{2}$ et $22\bar{2}$).

Quelques réflexions particulièrement faibles et ne correspondant pas à des extinctions systématiques étaient invisibles sur les diagrammes. Nous leur avons attribué une valeur égale au tiers de la plus faible valeur observable .

La précision des mesures dépend de l'intensité de la réflexion. Soit X l'intensité de la réflexion superposée au fond continu et x celle du fond continu seul (ces intensités étant mesurées par rapport à une même référence).

L'intensité relative de la tache est donc: $I = X-x$. Toutes les mesures étant faites avec une erreur relative de 5% , l'erreur absolue commise sur l'intensité est :

$$\Delta I = \Delta(X-x) \leqslant \Delta X + \Delta x$$

$$\Delta X + \Delta x \leqslant \frac{5}{100}(X+x)$$

l'erreur relative est

$$\frac{\Delta I}{I} \leqslant \frac{5}{100} \cdot \frac{X+x}{X-x}$$

Les seules réflexions pour lesquelles l'erreur relative est inférieure à 15% appartiennent au premier film et sont telles que :

$$\frac{5}{100} \cdot \frac{X+x}{X-x} \leqslant \frac{15}{100}$$

soit $X+x \leqslant 3(X-x)$

ou $X \geqslant 2x$

Ceci correspond aux réflexions dont l'intensité relative est au moins égale à l'intensité mesurée du fond continu . La non-linéarité des films utilisés limite supérieurement la valeur de X :

$$7x \geqslant X \geqslant 2x$$

Cette méthode de mesure permet d'obtenir, pour des réflexions d'intensité moyenne, une bonne précision, qui diminue d'autant plus que la réflexion est plus faible ou plus forte. Ces considérations montrent qu'une pondération convenablement choisie des facteurs de structure observés devrait être utilisée lors du calcul du facteur d'incertitude des cristallographes (R).

Les intensités ainsi mesurées sur chaque film sont remises à l'échelle relative par le calcul des coefficients moyens de transmission, et sont alors corrigées des facteurs de LORENTZ et de polarisation. Les atomes lourds étant en position particulière, la mise à l'échelle absolue par la méthode statistique de WILSON est perturbée (85 - 87) ; aussi avons-nous éliminé cette opération dans le traitement des données.

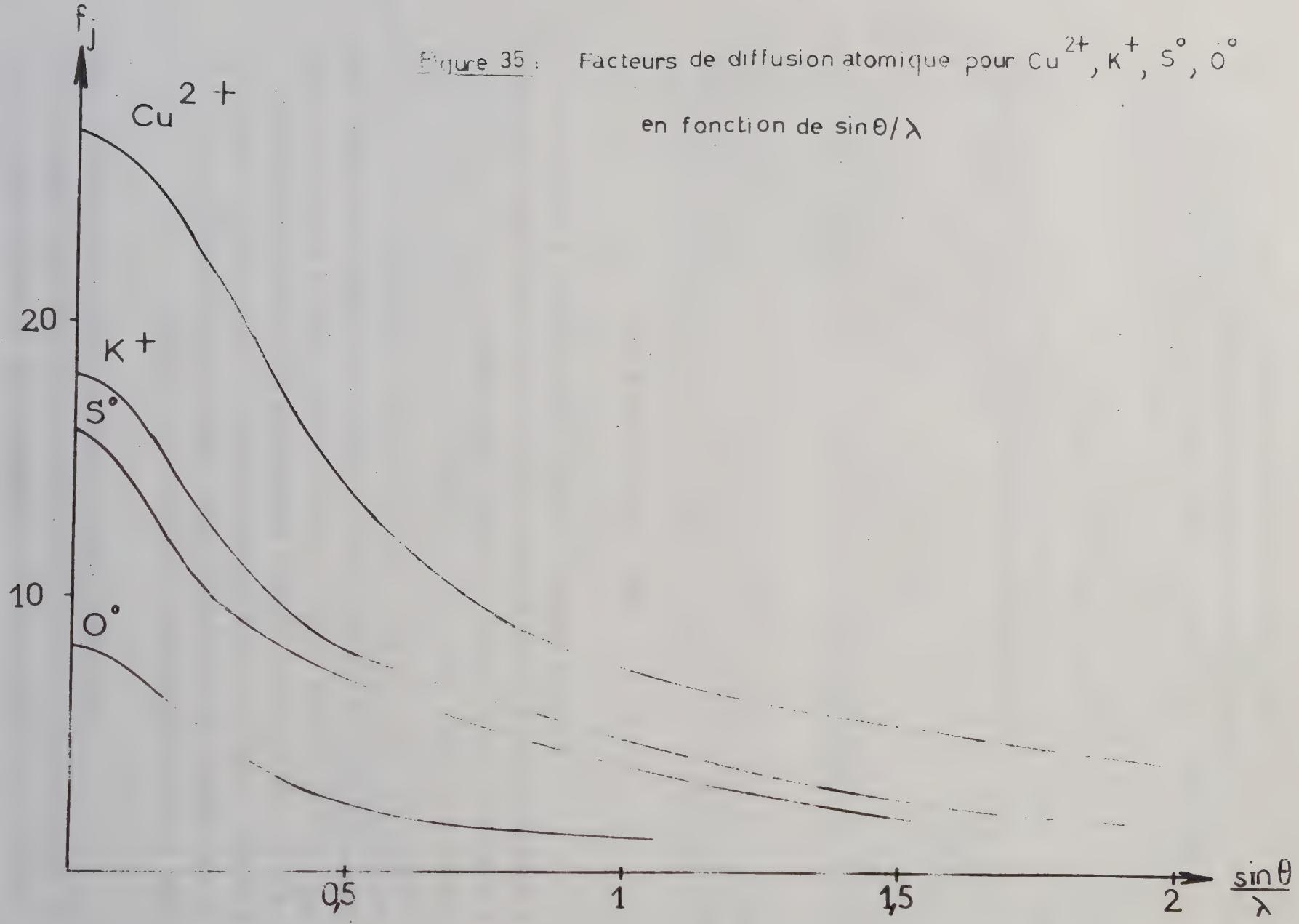
Nous obtenons donc les valeurs relatives des facteurs de structure de 410 réflexions indépendantes. Avec le rayonnement choisi et les dimensions du cristal, l'effet de l'absorption a été négligé :

$$\mu_{Cu\ K\alpha} = 174\ cm^{-1} \qquad \text{et} \quad \overline{\mu R} = 0,87$$

Trois groupes spatiaux sont possibles : C2/m , Cm et C2. L'indétermination sur l'absence ou la présence d'un centre de symétrie n'a pu être levée par les méthodes statistiques de HOWELLS, PHILLIPS et ROGERS (88) d'une part, et de RAMACHANDRAN (89) d'autre part. Les réflexions du type hOl ont été écartées dans ces calculs, la projection xOz étant centrée dans l'un des groupes non centrés (C2). L'existence d'un faible effet pyroélectrique est en faveur d'un groupe non centré possédant un axe polaire unique , soit C2 ; mais l'effet détecté peut être dû à un effet piézoélectrique superposé à un effet pyroélectrique. Pourtant, tous les tests de piézoélectricité effectués sur monocristal ou sur poudre (90) se sont révélés négatifs. Notons qu'il en a été de même pour ceux concernant le pouvoir rotatoire.

Des essais pour une détermination de la structure dans le groupe C2 ne permettent pas de trouver des positions dans des sites d'ordre 2 à la fois pour K^+, l'oxygène de OH et celui de H_2O . Cm est le seul par contre, qui conduise à distinguer les groupements "OH" et "H_2O". Finalement, les groupes C2/m et Cm ont donc été retenus pour

Figure 35 : Facteurs de diffusion atomique pour Cu^{2+}, K^{+}, S°, O° en fonction de $\sin\theta/\lambda$



l'étude de la structure.

Les facteurs de diffusion des ions et atomes Cu^{2+}, K^+, S°, O° de H_2O (figure 35) sont ceux publiés par CROMER et WABER (91) ; pour l'oxygène des groupements SO_4 , nous avons pris la moyenne des valeurs données pour O neutre et pour O^- par FREEMAN (92).

L'affinement tridimensionnel de la structure a été mené sur ordinateur Control Data 3600 , selon la méthode des moindres carrés grâce à un programme de BUSING, MARTIN et LEVY (93). Ce programme a été modifié pour tenir compte de la diffusion anomale. Après sept cycles , en faisant d'abord varier simultanément les coordonnées atomiques et les facteurs d'échelle, puis en ajoutant comme paramètres variables, les facteurs de température isotrope, le coefficient de reliabilité :

$$R = \frac{\Sigma \left[|F \text{ obs.}| - |F \text{ calc.}| \right]}{\Sigma |F \text{ obs.}|}$$

prend la valeur 0,075 dans l'hypothèse centrosymétrique et 0,070 dans le cas du groupe non centrosymétrique Cm.

Les valeurs positives des facteurs de température isotrope nous ont permis d'affiner le modèle dans le groupe C2/m , en introduisant pour chaque atome un facteur de température anisotrope de la forme :

$$\left[\exp. -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl) \right]$$

Pour les atomes en positions semi-particulières (4i), (2d), β_{12} et β_{23} sont nuls d'après les règles de LEVY (94, 95). Au terme de l'affinement , le coefficient de reliabilité R prend la valeur 0,065.

Dans le groupe Cm, un facteur de température anisotrope a été affecté aux entités suivantes Cu^{2+}, K^+ et S° . Pour les sites de type a, β_{12} et β_{23} sont nuls (94, 95). Le coefficient de reliabilité prend finalement une valeur très voisine de celle obtenue précédemment R = 0,060.

A ce stade, les résultats de l'analyse structurale ne

Groupe C2/m

		(x)	σ(x)	y	σ(y)	z	σ(z)	B(Å²)	σ(B)
Cu	(4e)	$\frac{1}{4}$		$\frac{1}{4}$		0		0,74	0,05
K	2d)	0		$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$		0,58	0,08
S	(4i)	0,0806	0,0003	0		0,2881	0,0004	0,03	0,06
O_1	(4i)	0,1874	0,0010	0		0,1849	0,0012	0,38	0,16
O_2	(4i)	0,1829	0,0011	0		0,4981	0,0014	0,57	0,16
O_3	(8j)	-0,0291	0,0007	0,1911	0,0011	0,2267	0,0008	0,27	0,11
O_H	(4i)	0,3434	0,0010	0		-0,0746	0,0012	0,43	0,15

OH désigne l'oxygène d'un groupement OH ou H_2O

- Tableau 21 -

Paramètres structuraux de $KCu_2(OH)(SO_4)_2.H_2O$, accompagnés de l'écart - type évalué par le programme d'affinement.

	$\beta_{11}\times10^4$	$\beta_{22}\times10^4$	$\beta_{33}\times10^4$	$\beta_{12}\times10^4$	$\beta_{13}\times10^4$	$\beta_{23}\times10^4$
Cu	5(2)	14(5)	22(4)	2(2)	-0,3(2)	-8 (3)
K	19(5)	104(12)	42(8)	0	5(5)	0
S	12(4)	27(8)	15(6)	0	-3(3)	0
O_1	13(12)	64(26)	20(19)	0	5(12)	0
O_2	26(13)	67(26)	29(19)	0	5(12)	0
O_3	11(8)	38(18)	41(14)	13,11	4(9)	14(15)
O_H	24(12)	60(25)	16(18)	0	5(12)	0

( ) Valeur de l'écart - type évalué par le programme d'affinement

- Tableau 22 -

Facteurs d'agitation thermique anisotrope

Groupe Cm

		x	$\sigma(x)$	y	$\sigma(y)$	z	$\sigma(z)$	$B(Å^2)$	$\sigma(B)$
Cu	(4b)	$\frac{1}{4}$		$\frac{1}{4}$		0		0,31	0,05
K	(2a)	0,5089	0,0011	0		0,5026	0,0018	0,86	0,09
S_1	(2a)	0,0810	0,0010	0		0,2844	0,0018	0,29	0,13
S_2	(2a)	-0,0803	0,0010	0		0,7083	0,0016	0,39	0,14
O_1	(2a)	0,1885	0,0038	0		0,1846	0,0052	0,46	0,47
O_2	(2a)	-0,1868	0,0034	0		0,8138	0,0048	0,53	0,46
O_3	(2a)	0,1909	0,0040	0		0,4985	0,0054	0,76	0,52
O_4	(2a)	-0,1749	0,0039	0		0,5022	0,0051	0,86	0,51
O_5	(4b)	-0,0283	0,0025	0,1752	0,0037	0,2247	0,0032	0,99	0,36
O_6	(4b)	0,0298	0,0022	0,2034	0,0028	0,7718	0,0028	0,10	0,30
O'_H	(2a)	0,3395	0,0032	0		-0,0776	0,0044	0,22	0,51
O''_H	(2a)	0,6526	0,0031	0		-0,0720	0,0041	0,71	0,47

O'_H et O''_H désignent l'oxygène des groupements OH et H_2O ; ou vice et versa

- Tableau 24 -

Paramètres structuraux de $KCu_2(OH)(SO_4)_2,H_2O$, accompagnés de l'écart-type évalué par le programme d'affinement.

	$\beta_{11}\times10^4$	$\beta_{22}\times10^4$	$\beta_{33}\times10^4$	$\beta_{12}\times10^4$	$\beta_{13}\times10^4$	$\beta_{23}\times10^4$
Cu	7(3)	15(5)	26(5)	3 (2)	0 (2)	-1 (3)
K	6(6)	102(12)	37(9)	0	0 (6)	0
S_1	9(10)	44(31)	-6(16)	0	-12(9)	0
S_2	15(11)	19(31)	31(17)	0	6(10)	0

( ) Valeur de l'écart-type évalué par le programme d'affinement

- Tableau 23 -

- Tableau 26 -

"Cartes de symétrie utilisées" Groupe C2/m

(I)	x	y	z	(IX)	0,5+x	-0,5+y	z
(II)	0,5-x	0,5+y	1-z	(X)	x	y	-1+z
(III)	0,5+x	0,5-y	z	(XI)	1-x	y	-z
(IV)	x	-y	z	(XII)	-x	-y	-z
(V)	-x	1-y	1-z	(XIII)	-0,5+x	0,5+y	z
(VI)	0,5-x	0,5+y	-z	(XIV)	0,5-x	0,5-y	1-z
(VII)	-x	y	-z	(XV)	x	1-y	z
(VIII)	-x	y	1-z	(XVI)	1-x	1-y	1-z

- Tableau 27 -

"Cartes de symétrie utilisées" Groupe Cm.

(I)	x	y	z	(VII)	0,5+x	-0,5+y	z
(II)	-0,5+x	0,5+y	z	(VIII)	x	-y	-1+z
(III)	x	-y	z	(IX)	0,5+x	0,5-y	-1+z
(IV)	0,5+x	0,5-y	z	(X)	1+x	y	z
(V)	x	y	-1+z	(XI)	1+x	y	-1+z
(VI)	0,5+x	0,5+y	-1+z	(XII)	0,5+x	-0,5+y	-1+z

$\lvert F_o \rvert$	F_c
h, 0, 0	
− 2	35.5 − 27.8
− 4	98.7 96.5
− 6	34.9 − 37.1
− 8	33.4 30.1
− 10	15.1 − 19.1
h, 2, 0	
− 2	73.7 67.6
− 4	99.5 − 94.4
h, 4, 0	
0	147.0 167.3
− 2	99.3 − 90.6
− 4	59.4 50.9
− 6	43.0 − 40.6
− 8	23.0 22.8
h, 6, 0	
0	31.9 27.1
− 2	69.4 65.1
− 4	44.2 − 41.9
− 6	40.0 40.4
h, 7, 0	
− 1	7.8 5.9
− 3	22.5 − 19.6
h, 0, 1	
− 8	9.2 6.4
h, 1, 1	
− 1	45.8 41.4
− 3	85.5 90.4
h, 2, 1	
− 4	73.4 − 75.8
− 6	73.8 75.6
h, 3, 1	
− 1	31.1 29.6
− 5	49.3 49.6
h, 4, 1	
0	52.4 45.4
− 2	45.4 − 46.1
− 4	50.8 50.6
− 6	45.7 − 45.8
− 8	15.2 16.5
h, 5, 1	
− 1	22.5 20.3
− 3	46.6 44.4
− 5	17.8 19.3
− 7	15.8 − 7.7
h, 6, 1	
0	60.2 − 59.6
− 2	59.3 59.6
− 4	44.9 − 46.9
− 6	33.0 34.3
h, 7, 1	
− 1	14.3 15.4
− 3	39.8 41.6
− 5	22.5 26.3
h, − 1, 1	
1	34.9 − 32.5
3	33.1 30.3
5	8.3 6.4
7	30.4 27.5
h, − 2, 1	
2	26.3 − 20.4
4	107.2 − 117.9
6	26.2 25.3
8	42.7 − 39.7
h, − 3, 1	
1	41.0 − 36.1
3	7.8 − 7.0
5	20.6 − 19.4
h, − 4, 1	
0	50.6 45.4
2	128.2 − 123.7
4	24.1 24.2
6	53.7 − 52.4
8	40.0 46.9
h, − 5, 1	
1	9.0 − 13.4
3	18.4 13.0
5	8.4 8.5
7	27.7 26.6
h, − 6, 1	
0	64.7 − 59.6
2	8.8 4.0
4	57.0 − 57.9
6	26.4 32.5
h, − 7, 1	
1	17.1 − 18.7
h, 0, 2	
− 4	30.1 31.9
− 6	24.2 − 21.2
− 10	32.3 − 31.5
h, 1, 2	
− 3	70.9 − 71.6
h, 2, 2	
− 4	63.0 − 60.7
− 6	119.1 130.1
− 8	9.3 9.5
− 10	42.8 42.6
h, 4, 2	
0	62.7 60.7
− 2	68.2 − 64.1
− 4	51.0 50.8
− 6	9.4 − 3.9
− 8	77.5 77.7
h, 5, 2	
− 1	70.5 − 63.6
− 3	48.7 − 47.2
h, 6, 2	
0	58.4 − 57.7
− 2	31.9 32.3
− 4	50.7 − 52.6
− 6	65.1 68.4
h, 7, 2	
− 3	12.1 − 14.0
− 5	9.7 9.3
h, − 1, 2	
1	68.6 − 70.9
h, − 2, 2	
0	50.2 − 47.3
2	83.2 83.5
4	8.7 8.0
6	100.6 95.8
h, − 3, 2	
1	21.7 − 19.0
3	19.7 19.6
5	17.7 15.7
h, − 4, 2	
0	64.8 60.7
2	69.9 − 63.8
4	86.1 89.7
h, − 5, 2	
1	53.2 − 47.0
h, − 6, 2	
0	55.6 − 57.7
2	32.8 33.4
h, − 7, 2	
1	15.0 − 16.5
h, 0, 3	
− 6	117.1 − 117.0
h, 1, 3	
− 11	29.8 32.5
h, 2, 3	
− 6	20.5 − 16.3
h, 3, 3	
− 9	23.6 22.2
h, 4, 3	
0	44.2 43.0
− 2	73.5 − 61.2
− 4	8.8 11.5
− 6	90.7 − 96.5
− 8	57.6 53.9
h, 5, 3	
− 5	9.2 − 10.8
− 7	7.9 8.8
h, 6, 3	
− 2	36.0 38.6
− 4	74.5 − 76.2
h, − 1, 3	
1	59.7 57.7
3	68.1 63.7
5	21.9 − 21.7
h, − 2, 3	
0	91.5 − 89.9
2	99.0 100.9
4	40.2 − 39.2
6	19.7 20.0
h, − 3, 3	
1	72.0 68.2
3	71.3 74.4
h, − 4, 3	
0	43.5 43.0
2	35.0 − 32.1
4	41.2 43.7
6	66.9 − 66.3
h, − 5, 3	
1	36.7 32.3
3	39.2 36.9
5	22.9 − 22.6
h, − 6, 3	
0	49.9 − 52.8
2	47.9 50.8
4	31.7 − 37.8
h, − 7, 3	
1	36.2 36.0
h, 4, 4	
− 2	8.9 − 9.8
− 4	92.2 85.1
− 6	46.0 − 50.2
− 8	28.6 29.4
h, 5, 4	
− 1	17.2 16.9
− 3	18.2 15.6
− 5	20.1 20.5
− 7	32.4 − 33.1
h, 6, 4	
− 2	74.8 79.8
− 4	8.2 − 6.8
− 6	31.1 34.6
h, − 1, 4	
1	22.9 23.1
3	49.3 − 52.0
5	42.7 − 44.2
h, − 2, 4	
0	32.3 − 32.7
2	44.6 44.2
4	60.9 − 64.6
6	41.7 42.6
h, − 3, 4	
3	52.2 − 54.9
5	41.3 − 40.6
h, − 4, 4	
0	88.7 89.1
2	45.8 − 47.7
4	23.3 − 28.1
h, − 5, 4	
1	20.1 17.6
3	31.3 − 33.0
h, − 6, 4	
2	32.0 35.1

Tableau 25

Facteurs de structure observés et calculés .

	$\lvert F_o \rvert$	F_c
	0, 0, ℓ	
8	38.9	38.3
7	22.4	24.2
6	55.4	54.0
5	16.7	16.5
4	135.9	148.5
3	29.5	29.1
−1	75.8	64.6
−2	52.2	47.6
−3	20.6	28.2
−4	140.0	148.9
−5	18.9	16.4
	3, 0, ℓ	
7	42.3	− 45.1
6	27.0	− 23.1
5	75.6	− 74.7
4	50.0	− 49.3
3	65.9	− 69.6
2	112.1	− 120.0
−1	73.2	− 68.1
−3	82.0	− 83.7
−4	22.2	18.0
−5	73.8	− 69.1
−6	91.0	− 84.5
−7	34.8	− 36.7
	6, 0, ℓ	
6	83.2	80.3
5	53.0	51.2
4	39.2	38.4
2	106.9	109.1
1	61.4	58.1
−1	37.4	37.9
−3	18.8	18.5
−4	146.5	149.4
−5	83.8	74.3
−6	20.4	21.3
−7	15.5	16.4
−8	99.7	96.1
	0, 0, ℓ	
4	35.7	− 34.7
3	98.7	− 94.6
2	9.0	− 6.5
1	52.9	50.7
−4	44.4	− 45.2
−5	66.8	− 66.6
−6	50.3	− 46.2
−7	89.2	− 90.6
−8	8.2	− 7.3
−9	35.6	− 32.4
	8, 0, ℓ	
2	53.3	51.0
1	73.6	68.5
−2	88.8	87.8
−3	86.3	82.7
−4	49.8	47.7
−5	34.5	33.6
−6	56.2	52.6
−7	18.8	24.7
−8	40.8	42.5
−9	37.6	40.3
	10, 0, ℓ	
−1	100.8	− 95.9
−3	24.3	− 26.8
−4	29.3	− 30.0
−5	72.0	− 70.5
−6	6.9	− 8.1
−7	33.6	− 32.1
−8	24.7	− 25.1

	$\lvert F_o \rvert$	F_c
	1, 1, ℓ	
8	26.3	− 28.6
7	24.2	23.2
6	7.9	6.2
5	7.7	7.3
4	22.6	23.1
3	52.4	57.7
2	65.2	− 70.9
1	30.9	− 32.5
0	41.1	46.7
−3	13.7	− 9.9
−4	5.9	4.1
−5	9.1	− 6.5
−6	27.2	− 24.8
	3, 1, ℓ	
7	9.6	10.8
6	6.6	− 7.9
5	7.8	4.6
4	51.3	− 52.0
3	65.7	63.7
2	6.2	− 6.8
1	32.4	30.3
0	31.8	− 31.8
−3	37.9	35.0
−4	5.9	5.5
−5	24.7	23.7
−6	88.0	− 86.2
−7	16.3	14.3
−8	10.2	9.8
	5, 1, ℓ	
5	26.5	26.6
4	45.8	− 44.2
3	21.6	− 21.7
1	7.2	6.4
0	21.4	− 23.3
−1	30.4	33.3
−2	6.1	− 4.3
−3	20.4	− 17.9
−4	24.5	22.0
−5	65.2	60.3
−6	17.1	− 16.6
−7	20.8	− 18.9
−8	7.3	10.1
−9	9.2	11.3
	7, 1, ℓ	
1	29.7	27.5
0	56.1	− 55.3
−1	7.8	8.6
−2	7.7	8.2
−3	7.6	10.2
−4	52.5	− 52.6
−5	32.1	28.2
−6	8.0	− 3.8
−7	7.7	7.0
−8	6.8	5.0
−9	34.1	35.3
	9, 1, ℓ	
1	54.8	55.1
0	18.0	− 18.8
−1	16.9	− 17.6
−2	7.5	− 8.8
−3	44.2	42.9
−4	38.7	− 36.4
−5	7.5	− 7.6
−6	7.1	− 9.4
−7	6.4	4.5
−8	28.0	− 29.3

	$\lvert F_o \rvert$	F_c
	11, 1, ℓ	
	4.6	6.6
	11.4	12.1
	10.7	10.5
	0, 2, ℓ	
8	34.6	− 37.6
7	35.2	− 33.0
6	19.3	− 20.8
5	119.9	− 119.6
4	32.7	− 32.7
3	102.5	− 89.9
2	47.9	− 47.5
−3	90.0	− 89.9
−4	32.7	− 32.7
−5	110.4	− 119.9
	2, 2, ℓ	
7	46.0	45.6
6	67.8	67.3
5	11.4	− 4.5
4	43.7	44.2
3	104.5	100.9
2	85.5	83.5
1	24.7	− 20.4
−1	121.5	121.7
−2	117.3	117.6
−3	83.5	78.6
−4	94.9	98.1
−5	36.9	38.2
−6	51.8	49.2
−7	68.3	67.5
	4, 2, ℓ	
6	13.3	11.0
5	62.2	− 55.3
4	70.6	− 64.6
3	41.9	− 39.2
2	10.5	8.0
1	115.4	− 117.9
−3	136.0	− 139.8
−4	43.6	− 42.8
−5	48.6	− 46.1
−6	52.2	− 45.8
−7	60.2	− 62.3
	6, 2, ℓ	
4	42.4	42.6
3	18.2	20.0
2	94.6	95.8
1	25.3	25.3
0	61.1	60.8
−4	37.3	35.7
−5	58.5	54.8
−6	78.3	79.0
−7	11.1	− 7.9
−8	42.0	42.8
−9	21.8	24.3
	8, 2, ℓ	
	28.1	− 29.6
	42.7	− 39.7
	62.7	− 61.9
0	54.7	− 57.5
−1	41.5	− 40.4
−2	63.1	− 64.3
−4	35.1	− 35.1
−5	10.9	− 11.0
−6	58.5	− 60.3
−7	42.4	− 44.7

	$\lvert F_o \rvert$	F_c
	10, 2, ℓ	
	6.7	− 10.8
	28.3	27.5
	37.2	38.0
	21.4	26.9
	75.4	77.0
	12.9	17.3
	1, 3, ℓ	
	37.8	36.9
6	10.4	12.3
5	13.5	− 15.7
4	6.2	4.0
3	60.8	60.2
2	18.4	− 19.8
1	36.2	− 36.1
0	19.2	− 16.2
−2	38.1	− 36.0
−3	4.6	3.9
−4	24.3	− 25.1
−5	20.6	− 21.2
	3, 3, ℓ	
5	16.3	− 16.8
4	58.2	− 54.9
3	72.7	74.4
2	20.4	19.6
0	51.8	− 53.6
−1	88.3	85.0
−2	14.2	− 15.2
−3	19.5	20.4
−4	23.2	− 23.4
−5	18.1	17.4
−6	30.7	− 31.5
−7	21.9	23.4
	5, 3, ℓ	
5	6.1	11.1
4	41.0	− 40.6
3	6.3	6.4
2	18.1	15.7
1	19.8	− 19.4
−1	40.3	− 37.6
−2	23.0	21.8
−3	33.1	− 32.3
−4	11.4	− 11.7
−5	53.5	54.2
−6	6.6	5.4
−7	17.8	− 17.4
	7, 3, ℓ	
3	9.1	9.0
0	56.5	− 53.5
−1	21.2	22.8
−2	20.0	21.3
−3	10.1	− 11.6
−4	57.1	− 60.3
−5	39.8	37.8
−6	16.4	19.9
−7	5.8	4.1
−8	10.6	− 13.7
	9, 3, ℓ	
0	14.8	− 17.7
−1	5.0	6.2
−2	5.5	− 4.9
−4	40.0	− 42.8
−5	10.4	11.8
−6	5.1	3.7
−7	7.7	− 12.3

permettent donc pas de trancher le problème . Rappelons que dans le cas de la natrochalcite , une étude goniométrique serait en faveur de l'existence d'un centre de symétrie ; des mesures d'activité piézoélectrique donnant un résultat négatif ont conduit à ne retenir que le seul groupe spatial C2/m (82).

Les différents paramètres, accompagnés des écarts - types correspondants, sont indiqués dans les tableaux 21 et 22 pour le groupe C2/m et dans les tableaux 23 et 24 pour Cm. Les valeurs des facteurs de structure observés et calculés sont rassemblées dans le tableau 25.

IV. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Le tableau 28 donne les distances interatomiques évaluées à l'aide du programme de BUSING, MARTIN et LEVY (93) dans les deux groupes C2/m et Cm. Un atome y est repéré par son symbole, suivi d'un chiffre romain en indice correspondant à la carte de symétrie (tableaux 26 , 27).

L'agencement structural restant sensiblement le même dans les deux groupes, comme le montre la comparaison des distances et des angles caractéristiques, nous avons choisi de décrire la structure dans le groupe C2/m . La figure 36 représente la projection sur le plan de base (010).

a/ Tétraèdre SO_4.

Le tétraèdre SO_4 est presque régulier. L'écart maximal entre les distances S — O est de l'ordre de 0,05 Å. La distance moyenne S — O égale à 1,470 Å est tout à fait comparable à la valeur de 1,473 Å, donnée par BAUR (96), à la suite d'un grand nombre d'études structurales de sulfates. Deux atomes d'oxygène peuvent être liés par "pont hydrogène" aux groupements OH ou H_2O voisins (O_{OH}— O 2,79 Å).

b/ Coordination de l'ion Cu^{2+}.

Chaque ion Cu^{2+} est au centre d'un octaèdre déformé, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène ; qua-

TABLEAU 28

GROUPE C 2/m

a / *Tétraèdre* SO_4

	DISTANCES Å		ANGLES		
$S - O_{1,I}$	1,494	(0,009)	$O_{1,I} - S - O_{2,I}$	110,82°	(0,52°)
$S - O_{2,I}$	1,430	(0,001)	$O_{1,I} - S - O_{3,I}$	109,10°	(0,33°)
$S - O_{3,I}$	1,478	(0,006)	$O_{1,I} - S - O_{3,IV}$		
$S - O_{3,IV}$	1,478	(0,006)	$O_{2,I} - S - O_{3,I}$	109,97°	(0,34°)
			$O_{2,I} - S - O_{3,IV}$		
			$O_{3,I} - S - O_{3,IV}$	107,83°	(0,51°)
$S - O$	1,470		$O - S - O$	109,49°	

b / *Coordination du* Cu^{2+}

$Cu - O_{1,I}$	2,340	(0,007)	$O_{1,I} - Cu - O_{3,III}$	91,12°	(0,27°)
$Cu - O_{1,VI}$			$O_{1,VI} - Cu - O_{3,VII}$		
			$O_{1,I} - Cu - O_{H,I}$	84,10°	(0,15°)
$Cu - O_{3,III}$	1,967	(0,001)	$O_{1,VI} - Cu - O_{H,VI}$		
$Cu - O_{3,VII}$			$O_{1,I} - Cu - O_{3,VII}$	88,88°	(0,27°)
			$O_{3,III} - Cu - O_{1,VI}$		
$Cu - O_{H,I}$	1,977	(0,006)	$O_{1,I} - Cu - O_{H,VI}$	95,89°	(0,15°)
$Cu - O_{H,VI}$			$O_{1,VI} - Cu - O_{H,I}$		
			$O_{3,III} - Cu - O_{H,I}$	90,77°	(0,19°)
			$O_{3,VII} - Cu - O_{H,VI}$		

GROUPE Cm

a / *Tétraèdre SO_4*

	DISTANCES Å		ANGLES		
			$O_{1,I} - S_1 - O_{3,I}$	108,2°	(1,9°)
$S_1 - O_{1,I}$	1,48	(0,03)	$O_{1,I} - S_1 - O_{5,I}$	110,9°	(1,2°)
$S_1 - O_{3,I}$	1,46	(0,03)	$O_{1,I} - S_1 - O_{5,III}$		
$S_1 - O_{5,I}$	1,40	(0,02)	$O_{3,I} - S_1 - O_{5,I}$	111,7°	(1,2°)
$S_1 - O_{5,III}$	1,40	(0,02)	$O_{3,I} - S_1 - O_{5,III}$		
			$O_{5,I} - S_1 - O_{5,III}$	103,2°	(1,9°)
$\overline{S_1 - O}$	1,43		$\overline{O - S_1 - O}$	109,5°	
			$O_{2,I} - S_2 - O_{4,I}$	113,4°	(1,8°)
$S_2 - O_{2,I}$	1,50	(0,03)	$O_{2,I} - S_2 - O_{6,I}$	107,6°	(1,0°)
$S_2 - O_{4,I}$	1,40	(0,03)	$O_{2,I} - S_2 - O_{6,III}$		
$S_2 - O_{6,I}$	1,54	(0,02)	$O_{4,I} - S_2 - O_{6,I}$	108,6°	(1,0°)
$S_2 - O_{6,III}$	1,54	(0,02)	$O_{4,I} - S_2 - O_{6,III}$		
			$O_{6,I} - S_2 - O_{6,III}$	111,0°	(1,3°)
$\overline{S_2 - O}$	1,50		$\overline{O - S_2 - O}$	110,1°	

b / *Coordination du Cu^{2+}*

			$O_{1,I} - Cu - O_{2,VI}$	179,6°	(1,2°)
$Cu - O_{1,I}$	2,33	(0,03)	$O_{5,IV} - Cu - O_{6,V}$	174,8°	(1,0°)
			$O_{H,I} - Cu - O_{H,II}$	178,2°	(0,8°)
$Cu - O_{5,VI}$	1,99	(0,02)	$O_{5,IV} - Cu - O_{H,I}$	93,6°	(0,9°)
			$O_{5,IV} - Cu - O_{1,I}$	93,3°	(1,0°)
$Cu - O'_{H,I}$	1,97	(0,02)	$O'_{H,I} - Cu - O_{2,VI}$	95,8°	(1,1°)
			$O_{1,I} - Cu - O''_{H,II}$	95,9°	(0,6°)
$Cu - O''_{H,II}$	1,99	(0,00)	$O_{1,I} - Cu - O_{6,V}$	90,8°	(0,9°)
			$O_{5,IV} - Cu - O''_{H,II}$	88,2°	(0,7°)
$Cu - O_{6,V}$	1,95	(0,02)	$O''_{H,II} - Cu - O_{6,V}$	88,4°	(0,5°)
			$O''_{H,I} - Cu - O_{6,V}$	89,9°	(0,8°)
$Cu - O_{2,VI}$	2,35	(0,03)	$O'_{6,V} - Cu - O_{2,VI}$	89,3°	(0,8°)
			$O_{5,IV} - Cu - O_{2,VI}$	86,6°	(0,9°)
			$O''_{H,I} - Cu - O_{1,I}$	83,8°	(1,00°)
			$O_{H,II} - Cu - O_{2,VI}$	84,5°	(0,6°)

TABLEAU 28 (suite et fin)

GROUPE C2/m

c / Coordination de K^+

K – $O_{1, II}$	2,716	(0,008)
K – $O_{1, XIII}$		
K – $O_{2, XIV}$	2,833	(0,009)
K – $O_{2, XIII}$		
K – $O_{3, I}$		
K – $O_{3, XV}$	2,763	(0,007)
K – $O_{3, V}$		
K – $O_{3, VIII}$		
K – O	2,770	

d / Liaisons par pont hydrogène possibles

distances O_H – O appartenant à l'octaèdre du cuivre

O_H – $O_{1, I}$	2,904	(0,009)	$O_{1, I}$ – O_H – $O_{H, XI}$	118,97°	(0,17°)
O_H – $O_{3, III}$	2,807	(0,006)	$O_{3, III}$ – O_H – $O_{H, XI}$	71,43°	(0,13°)
O_H – $O_{3, VII}$	3,770	(0,006)	$O_{3, VII}$ – O_H – $O_{H, XI}$	154,44°	(0,14°)

distances O_H – O n'appartenant pas à l'octaèdre

O_H – $O_{3, IX}$	2,807	(0,006)			
O_H – $O_{2, X}$	2,888	(0,010)	$O_{3,IX}$ – O_H – $O_{H, XI}$	71,43°	(0,13°)
O_H – $O_{H, XI}$	2,490	(0,002)	$O_{2, X}$ – O_H – $O_{H, XI}$	112,46°	(0,19°)
O_H – $O_{3, XII}$	2,770	(0,006)	$O_{3, XII}$ – O_H – $O_{H, XI}$	154,44°	(0,14°)

TABLEAU 28 (suite et fin)

GROUPE Cm

c / Coordination de K^+

K – $O_{1, I}$	2,77	(0,03)
K – $O_{2, X}$	2,66	(0,03)
K – $O_{3, I}$	2,83	(0,04)
K – $O_{4, X}$	2,83	(0,04)
K – $O_{5, IV}$	2,84	(0,02)
K – $O_{5, VII}$		
K – $O_{6, IV}$	2,71	(0,02)
K – $O_{6, VII}$		

d / Liaisons par pont hydrogène possibles

distances appartenant à l'octaèdre du cuivre

O'_H – $O_{1, I}$	2,89	(0,04)	$O_{1, I}$ – O'_H – $O''_{H, III}$	118,19°	(0,61°)
O'_H – $O_{5, IV}$	2,88	(0,03)	$O_{5, IV}$ – O'_H – $O''_{H, III}$	71,07°	(0,74°)
O'_H – $O_{6, V}$	2,77	(0,03)	$O_{6, V}$ – O'_H – $O''_{H, III}$	152,68°	(1,34°)

distances n'appartenant pas à l'octaèdre

O'_H – $O_{5, VII}$	2,88	(0,03)	$O_{5, VII}$ – O'_H – $O''_{H, III}$	71,07°	(0,55°)
O'_H – $O_{3, V}$	2,87	(0,04)	$O_{3, V}$ – O'_H – $O''_{H, III}$	110,60°	(1,13°)
O'_H – $O_{6, VIII}$	2,77	(0,03)	$O_{6, VIII}$ – O'_H – $O''_{H, III}$	152,68°	(1,10°)
O''_H – $O_{4, X}$	2,91	(0,03)	$O_{4, X}$ – O''_H – $O'_{H, I}$	114,43°	(0,68°)
O'_H – $O''_{H, I}$	2,49	(0,03)	$O_{2, XI}$ – O''_H – $O'_{H, I}$	119,47°	(0,62°)
O''_H – $O_{2, XI}$	2,93	(0,04)	$O_{6, IX}$ – O''_H – $O'_{H, I}$	71,79°	(0,66°)
O''_H – $O_{6, IX}$	2,75	(0,02)	$O_{6, XII}$ – O''_H – $O'_{H, I}$	71,79°	(0,55°)
O''_H – $O_{6, XII}$	2,75	(0,02)			

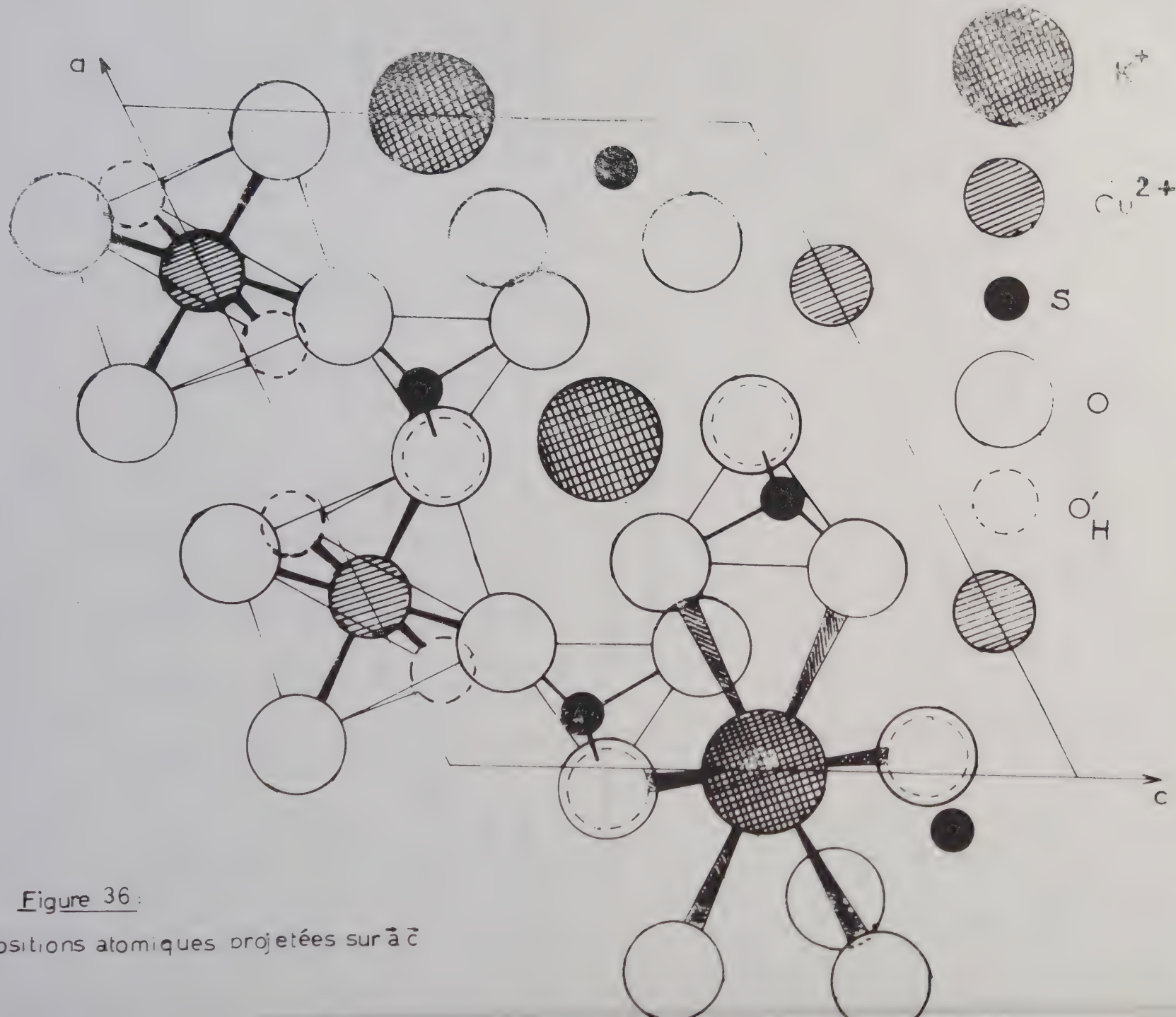


Figure 36 :

Positions atomiques projetées sur $\vec{a}\,\vec{c}$

tre d'entre eux proviennent des groupements SO_4 voisins , les deux autres sont deux atomes d'oxygène appartenant à des groupements OH ou H_2O . Cet environnement octaédrique du cuivre se rencontre dans de nombreux composés.

La distorsion de l'octaèdre de cuivre par effet JAHN-TELLER (97), qui accompagne toujours les composés du cuivre (II), peut être plus ou moins marquée et de nature différente.

Ainsi, les distances Cu — O de 2,22 , 2,10 et 1,96 Å existant dans le sel de TUTTON $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O (98) résultent d'une distorsion orthorombique de l'arrangement octaédrique (une des distances Cu — O étant sensiblement la moyenne des deux valeurs extrémales). Ce même type de distorsion se retrouve dans le perchlorate de cuivre hexahydraté $CuClO_4$, 6 H_2O (99), avec des distances de 2,28 ; 2,16 et 2,09 Å. Pour la natrochalcite (82) où l'ion Cu^{2+} a aussi un environnement octaédrique, les distances Cu — O calculées sont : Cu — O_1 = 2,30 Å ; Cu — O_3 = 2,02 Å et Cu — O_{OH} = 1,94 Å.

Dans le cas présent, parmi les six coordinats, quatre sont dans un même plan à des distances sensiblement égales (Cu — O 1,97 Å) ; les deux autres situés dans une direction presque perpendiculaire à ce plan sont à des distances légèrement plus grandes (Cu — O = 2,34 Å) : on a alors une distorsion tétragonale , la plus communément associée à l'ion Cu^{2+} (100-105). Une distorsion très analogue est mise en évidence dans les structures du sulfate de cuivre $CuSO_4$, 5 H_2O (106) et de la bonattite $CuSO_4$, 3 H_2O (107) : quatre des liaisons Cu — O , dans un même plan, sont voisines de 1,97 Å, celles perpendiculaires au plan étant de 2,40 Å environ.

Une accentuation de la distorsion de l'octaèdre suivant un des axes principaux est illustrée par le composé $Cu_6(Si_6O_{18})$, 6 H_2O (108) : quatre des distances Cu — O sont de l'ordre de 1,96 Å et celles relatives à Cu — H_2O en diffèrent très sensiblement (2,61 et 2,75 Å). Dans le cas de $CuSeO_3$, 2 H_2O (109), la distorsion de l'octaèdre est beaucoup plus accentuée, au point qu'il semble raisonnable d'envisager une pentacoordination : en effet, chaque atome de cuivre est entouré par trois atomes d'oxygène provenant de groupements SeO_3 et d'une molécule

d'eau tel que Cu – O = 1,96 Å , l'environnement octaédrique étant réalisé si l'on tient compte de deux autres distances Cu – O_{H_2O} = 2,27 et 3,21 Å.

Ces différents sels ne sont certes pas directement comparables, les atomes constituant l'environnement de l'ion Cu^{2+} étant soit des molécules d'eau, soit un atome d'oxygène de groupement sulfate, perchlorate, silicate, sélénite ...
Néanmoins, les sels isotypes des autres cations de transition présentent rarement une déformation aussi accentuée de l'octaèdre de coordination de l'ion M^{2+} . Dans le cas des sels de cuivre, l'effet de "champ cristallin" conduit à divers types de distorsion très reconnaissables. Nous retiendrons de tous ces exemples, que la distorsion tétragonale de l'octaèdre de coordination du cuivre dans $KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$ correspond à celle que l'on observe couramment.

Les octaèdres ainsi définis n'ont pas d'atome d'oxygène commun et une des directions générales de leurs centres est parallèle à la rangée [010]. Deux tétraèdres SO_4 relient deux octaèdres centrés sur des atomes de cuivre, distants l'un de l'autre de a/2 . L'ensemble des octaèdres et celui des tétraèdres forment des couches parallèles à (001) , les ions K^+ s'insérant entre les couches de groupements sulfates.

c/ Coordination de l'ion K^+.

Le polyèdre de coordination de l'ion potassium est constitué de huit atomes d'oxygène, appartenant à des groupements sulfate . Les distances K – O groupées autour de 2,77 Å sont peu différentes ; ce résultat est à rapprocher de celui trouvé par KANNAN et VISWAMITRA (110) pour le composé $K_2Mg(SO_4)_2, 6\ H_2O$ (K – O = 2,94 Å). Ces valeurs sont relativement comparables à la distance K – O calculée pour l'oxalate de potassium monohydraté (111), celle-ci variant de 2,76 à 3,03 Å - valeur moyenne 2,89 Å, en bon accord avec les distances habituellement relevées (112).

Comme dans la natrochalcite (82), les métallomolybdates (113), les métallochromates (77, 114), il s'agit d'une structure en feuillets. La maille élémentaire est donc composée de couches octaédriques ,

parallèles au plan (001), sur lesquelles se greffent de part et d'autre les tétraèdres SO_4. Les cations K^+ , situés entre ces chaînes de formule générale $\left[Cu_2(H_2O)(OH)(SO_4)_2\right]_n$ assurent la cohésion de l'édifice ainsi que les liaisons possibles par pont hydrogène, dont l'une est particulièrement courte (2,49 Å).

d/ Liaisons possibles par pont hydrogène.

La description de la structure fait ressortir l'existence d'octaèdres très déformés, dont un centre par exemple (0,½,0) ou un point voisin peut être un site possible pour l'un des protons. Une liaison par pont hydrogène viendrait alors relier les octaèdres de coordination du cuivre, centrés à la même cote : y = 1/4 (ou y = 3/4). Deux autres liaisons par pont hydrogène peuvent être envisagées pour assurer la jonction des octaèdres de cuivre de niveau différent, dans une même couche.

A partir des spectres d'absorption infrarouges, de nombreux auteurs (115 - 119) ont établi des relations concernant les fréquences des vibrations de valence et les distances interatomiques pour trois types de liaisons par "pont hydrogène" : O — H ... O, N — H ... O et N — H ... N. La figure 37 rassemble l'essentiel des résultats relatifs à la liaison O — H...O obtenus d'une part par NAKAMOTO et al. (120), d'autre part par DEARDEN (121). Cette courbe de corrélation laisse prévoir pour une distance O_{H_2O}--- O_{OH} de 2,49 Å, l'existence d'une bande ν_{OH} dans une région voisine de 2100 cm^{-1}, ce qui n'est absolument pas le cas comme en témoignent les spectres infrarouges obtenus à température ordinaire ou à basse température (figure 34).

Les valeurs des fréquences des vibrations de valence mesurées à basse température ($\simeq$ 77°K), où les bandes sont mieux séparées, sont en effet bien supérieures à celle attendue. Cet écart peut s'expliquer par l'existence de liaisons par pont hydrogène très fortement coudées. Ce type de liaison intervient notamment dans la structure du salicylaldoximate de nickel (122).

Il faut remarquer que le groupe Cm présente l'avantage

Figure 37 : Courbes de corrélation entre les distances O-H ...O et les fréquences des vibrations de valence ν_{OH}

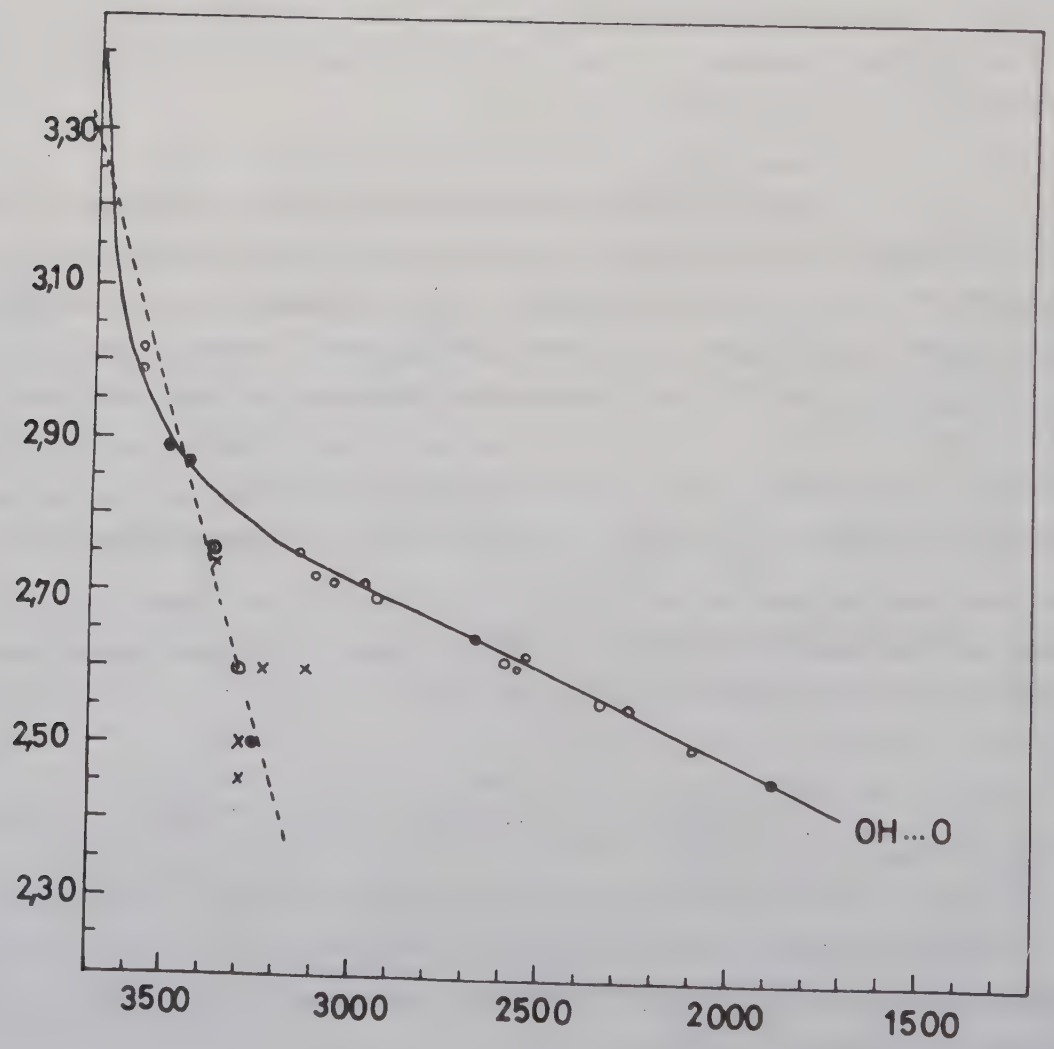
résultats de NAKAMOTO et al.

o pour des liaisons hydrogène intermoléculaires

x pour des liaisons hydrogène intramoléculaires

résultats de DEARDEN pour des liaisons hydrogène

⊙ intramoléculaires.



de permettre une distinction entre deux groupements de nature essentiellement différente : OH et H_2O , contrairement au groupe C2/m, pour lequel l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle et celui de la molécule d'eau peuvent occuper de manière désordonnée les sites de type (4i). Les hypothèses concernant la position des six protons dans le groupe Cm sont d'ailleurs plus vraisemblables que celles possibles dans le groupe centré. Un examen par diffraction des neutrons devrait permettre de confirmer ces remarques.

V. CONCLUSION

Les résultats apparemment moins satisfaisants quant à la précision, dans le groupe Cm, s'expliquent en partie en raison du nombre réduit de réflexions utilisées par rapport au nombre de variables. Il est difficile de lever toute ambiguïté quant au groupe spatial, d'après cette étude. Le choix du groupe Cm apparaît seulement plus approprié pour distinguer des groupements différents tels que OH et H_2O. L'analyse structurale explique différentes observations, notamment le clivage facile suivant (001).

Quel que soit le groupe retenu (centré ou non), le groupement OH et la molécule d'eau sont pratiquement indiscernables. Parmi les hypothèses de liaisons par pont hydrogène les plus plausibles, l'une correspond à une distance $O_{OH} - O_{H_2O}$ particulièrement courte et devrait donc pouvoir être distinguée en spectrométrie infrarouge. Or, cette technique traduit plutôt une indiscernabilité des liaisons hydrogène, pour des spectres réalisés à température ordinaire. Seule une étude par diffraction neutronique devrait permettre de compléter ces résultats.

Il est intéressant de remarquer que l'étude structurale de $KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$ permet d'individualiser d'une part des couches d'ions K^+, d'autre part des feuillets infinis , de composition $\left[Cu_2(OH)(H_2O)(SO_4)_2\right]_n$. D'autres chaînes complexes ont été trouvées : ainsi, pour la serpiérite $\left[Ca(Cu,Zn)_4(OH)_6(SO_4)_2, 3\ H_2O\right]$, l'existence d'un ensemble $\left[Cu_2(OH)_3(SO_4)\right]_{2n}$ a été démontrée (123). L'arrangement trouvé

ici, qui parait être d'un type nouveau et l'ensemble des structures connues sur les hydroxysulfates de cuivre posent le problème de la formation des polyanions correspondants en solution, lors de leur cristallisation. Actuellement, seuls $CuOH^+$, $CuSO_4$, $Cu(SO_4)_2^{2-}$ et $Cu(SO_4)_3^{4-}$ sont les entités les plus généralement admises (123).

CONCLUSION GENERALE

Cette étude, concernant les processus de décomposition d'hydrates a été réalisée dans des conditions expérimentales rigoureuses, afin de tenir compte des principaux facteurs de la réaction : température, pression, facteurs liés à la préparation et au conditionnement de l'échantillon. Pour atteindre ce but, les méthodes d'investigation classiques (thermogravimétrie, analyse thermique différentielle) ont fait l'objet de modifications. C'est ainsi que nous avons conçu et réalisé une enceinte chauffante et étanche, permettant d'opérer sous une tension de vapeur d'eau contrôlée (0,1 à 300 torr), avec des masses faibles d'échantillons (4 à 10 mg). L'analyse radiocristallographique, (à partir de monocristaux ou d'échantillons pulvérulents), la spectrométrie infrarouge, la microscopie électronique ont aussi contribué à l'étude des phases solides — phases mal connues ou inconnues, isolées lors des dégradations thermiques examinées.

Grâce aux précautions expérimentales adoptées, nous avons pu éliminer, dans une large mesure, l'influence perturbatrice de masses trop importantes (processus de transfert), de montées rapides de température et des pressions de vapeur d'eau mal définies. Par ailleurs, nous avons cherché, le plus souvent possible, à réaliser le couplage de deux ou plusieurs méthodes expérimentales distinctes.

La possibilité de soumettre l'échantillon à une pression de vapeur d'eau contrôlée nous a permis de faire ressortir son influence sur les mécanismes réactionnels ; et nous avons vu à quel point, celle-ci est déterminante pour la série de composés présentés. De plus, à côté de l'effet d'une élévation de la pression de vapeur d'eau, qui favorise notamment la cristallisation des phases intermédiaires, d'autres facteurs semblent également intervenir sur la formation des germes et certainement sur leur croissance : retenons les conditions de cristallisation de la phase initiale et l'action d'ajouts tels que l'acide sulfurique. Mais l'effet de ces paramètres n'est pas observé dans tous les cas : citons pour mémoire la déshydratation de $K_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O par exemple.

L'application des méthodes expérimentales précédentes a conduit, au cours de ce travail, à la série de résultats suivants :

1° - détection et identification radiocristallographique de toutes les phases intermédiaires et finales , qui apparaissent lors de la déshydratation : c'est ainsi que les dihydrates $K_2Co(SO_4)_2$, 2 H_2O ; $K_2Zn(SO_4)_2$, 2 H_2O ; $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 2 H_2O ; $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 2 H_2O ; les sels anhydres $K_2Co(SO_4)_2$, $K_2Zn(SO_4)_2$, $K_2Cu(SO_4)_2$, $Rb_2Cu(SO_4)_2$; les deux variétés du composé anhydre $Cs_2Cu(SO_4)_2$ et les deux oxysels $K_2Cu_4O(SO_4)_4$ ont pu être caractérisés.

Par ailleurs, l'obtention à l'état de monocristaux de $K_2Cu(SO_4)_2$, 2 H_2O a permis de déterminer avec précision système cristallin et paramètres.

Pour la première fois , les synthèses du composé $Cs_2Cu(SO_4)_2$ β et de l'oxysel $K_2Cu_4O(SO_4)_4$ β ont été réalisées.

2° - divers exemples ont montré qu'un palier de masse ne correspond pas toujours à la formation d'un hydrate intermédiaire défini , du type $M_2^{I}\,M'^{II}(SO_4)_2$, n H_2O.

3° - à partir des systèmes ternaires $M_2^{I}\,SO_4 - CuSO_4 - H_2O$, l'isolement de phases nouvelles, telles que les hydroxysulfates : $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3$, 2 H_2O et $KCu_2(OH)(SO_4)_2$, H_2O a été entrepris. Leur composition a été précisée par analyse chimique. Leur obtention à l'état de monocristaux a rendu possible la détermination des caractéristiques cristallographiques.

Les étapes successives de leur décomposition thermique ont été suivies par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle ; le comportement observé établit une nette différenciation entre ces deux composés. Pour le premier d'entre eux, l'évolution de la phase anhydre amorphe ne permet pas de mettre en évidence d'oxysulfate double de césium et de cuivre cristallisé , alors que la pyrolyse de $KCu_2(OH)(SO_4)_2$, H_2O conduit à l'identification de deux variétés de $K_2Cu_4O(SO_4)_4$.

L'évolution en phase aqueuse de $KCu_2(OH)(SO_4)_2$, H_2O ou de $K_2Cu_4O(SO_4)_4$ conduit, suivant les conditions, à deux sulfates basiques : $Cu_4(OH)_6SO_4$ et $Cu_3(OH)_4SO_4$, dont l'existence est aujourd'hui bien établie.

L'étude de ces hydroxysulfates d'un type nouveau revêt un intérêt certain, que ce soit dans le but de contribuer à mieux les connaître ou dans celui de mieux comprendre, par voie de conséquence, des processus industriels dans lesquels ils interviennent. C'est le cas, par exemple, en hydrométallurgie, lors du traitement des minerais de cobalt et de cuivre.

D'autres composés, présentant certaines analogies avec ceux que nous avons isolés, existent également dans la famille des chromates, tels que l'hydroxychromate de zinc hydraté $KZn_2(OH)(CrO_4)_2$, H_2O, utilisé comme pigment dans certaines peintures.

4° - cette étude des hydroxysulfates et particulièrement celle de $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3$, $2\ H_2O$ a permis de mieux comprendre les processus de déshydratation thermique de $Cs_2Cu(SO_4)_2$, $6\ H_2O$. Pour la première fois, la formation d'un mélange : hydroxysulfate $Cs_3Cu_2(OH)(SO_4)_3$, $(2-x)H_2O$ — sulfate acide de césium, comme étape intermédiaire dans des réactions de déshydratation d'hydrates simples, a pu être caractérisée. Ainsi, <u>la pyrolyse d'un hydrate peut donner naissance à un composé autre qu'un hydrate intermédiaire simple</u>.

De la comparaison des résultats obtenus pour les divers hydrates de même teneur en eau, nous pouvons dégager d'autres conclusions:

- l'analogie des diagrammes de diffraction X des hexahydrates obtenus sur poudre et sur monocristaux nous indique que ces substances sont isotypes. Nous constatons que les grandeurs caractéristiques de la maille élémentaire augmentent régulièrement avec le numéro atomique de l'élément monovalent (dans le cas d'un même cation bivalent) ou de l'élément bivalent (pour un même cation monovalent).

- mais, alors que les différents hexahydrates sont isotypes, il semble que seuls les dihydrates $K_2Cu(SO_4)_2$, 2 H_2O et $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 2 H_2O le soient. Jusqu'ici, aucune conclusion de ce genre n'a pu être énoncée, concernant les composés anhydres.

- ce travail met en évidence une certaine similitude dans le comportement thermique de différentes substances isotypes : $K_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O ; $Rb_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O .

- malgré des analogies structurales, les phénomènes observés lors de la perte de l'eau de constitution peuvent être très différents. Ainsi, $Cs_2Cu(SO_4)_2$, 6 H_2O diffère des deux hexahydrates précédents. En joignant aux résultats obtenus par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle associées, une étude de cette même déshydratation à l'aide de la diffraction des rayons X , nous avons pu éclairer certaines particularités de la décomposition.

Nous avons pu montrer avec certitude , d'une part l'existence d'un dihydrate, stable dans un certain domaine de température et de pression , et préciser les conditions nécessaires à son obtention ; d'autre part la formation d'un mélange : hydroxysulfate - sulfate acide de césium après celle du dihydrate.

Pour $p_{H_2O} < 70$ torr, la réaction conduit à une phase amorphe aux rayons X, dont la recristallisation progressive permet l'identification de la variété $Cs_2Cu(SO_4)_2\alpha$.

Enfin, seul le sel anhydre $Cs_2Cu(SO_4)_2$ présente deux variétés polymorphiques .

Les observations concernant le comportement et les propriétés de l'hydroxysulfate $KCu_2(OH)(SO_4)_2$, H_2O nous ont incité à entreprendre l'étude structurale de ce composé.

La structure cristallographique de $KCu_2(OH)(SO_4)_2$, H_2O a été déterminée à partir des données de diffraction des rayons X , obtenues avec un monocristal par la méthode de WEISSENBERG . La maille a pour

dimensions : a = $8,95_7$ Å ; b = $6,25_1$ Å ; c = $7,62_6$ Å ; β = 117° 37' et contient deux groupements formulaires. Les extinctions systématiques observées satisfont aux conditions des groupes spatiaux C2/m , Cm et C2. Pour les deux groupes spatiaux C2/m et Cm , initialement envisagés pour la représentation de la structure , les coefficients de reliabilité R sont respectivement 0,065 et 0,060 ; mais des présomptions sont en faveur du groupe Cm , qui permet une distribution des atomes d'oxygène des groupements OH et H_2O dans des sites de multiplicité 2 contrairement au groupe C2/m , où ils occupent statistiquement des sites de type (4i) . Chaque ion Cu^{2+} est hexacoordiné. L'environnement ainsi réalisé constitue un octaèdre déformé de quatre atomes d'oxygène provenant de groupements sulfate différents et de deux atomes d'oxygène appartenant à des groupements (OH ou H_2O). Les distances Cu — O varient de 1,7 à 2,34 Å . Chaque ion K^+ est octacoordiné . Trois liaisons par pont hydrogène sont envisagées. Un examen par diffraction neutronique s'avère nécessaire pour parfaire la représentation de la structure et expliquer le comportement particulier observé , lors de la dégradation thermique de ce sel.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. CAHN et M. SCHULTZ , Vacuum microbalance techniques, Plenum Press, New-York, 1961, 2, 7.

(2) L. CAHN et M. SCHULTZ , Vacuum microbalance techniques, Plenum Press, New-York, 1963, 3, 29.

(3) FORKEL , Z. Instrum. Kde. Dtsch., 1961, 69, 215.

(4) J.M. BREGEAULT , Thèse, Paris 1970; Arch. CNRS n°A.O. 5094.

(5) O.S. IVANOV , Izvest. Sektora Fit. Khim. Anal., Inst. Obshch. Neorg. Khim., 1954, 25, 26.

(6) C. MAZIERES , C.R.Acad. Sci., 1959, 248, 2990 ; Ann. Chim., 1961, 6, 575 .

(7) J. GUENOT , Thèse , Paris 1966; Arch. CNRS n°A.O. 1124.
G. PANNETIER, J. GUENOT et J.L. VALICON , Bull. Soc. chim., 1967, p.3068.

(8) C. MAZIERES , Thèse, Paris 1961 ; Anal. Chem., 1964, 36, 602.

(9) L.J. MIRKIN , Handbook of X-ray analysis of polycryst. mater., New-York, C.B., 1964, 513.

(10) J. AMIEL , Conférence aux journées d'étude sur les solides finement divisés, Saclay, France, Sept. 1967.
M. PRETTRE , J. Chim. phys., 1954, 51, 409.

(11) B. FEDOROFF , Ann. Chim., 1941, 11, 154.

(12) N. DEMASSIEUX , C.R. Acad. Sci., 1945, 221, 557.

(13) C. MALARD , Bull. Soc. chim., 1961, p.2296.

(14) C. ROCCHICCIOLI , Mikrochim. Acta., 1964, p.234.

(15) K. KOHLER et W. FRANKE , Z. Anorg. Allgem. Chem., 1964, 331, 27.

(16) R.M. CAVEN et W. JOHNSTON , J. Chem. Soc., 1928, 133, 2508.

(17) A. BENRATH , Z. anorg. Chem., 1932, 208, 169.

(18) A. BENRATH et G. RITTER , J. prakt. Chem., 1939, 152, 177 ; 1939, 154, 40

(19) R.M. CAVEN et W. JOHNSTON , J. Chem. Soc., 1926, 2629.

(20) A. BENRATH , Z. anorg. Chem., 1930, 189, 82.

(21) G. PANNETIER, J.M. BREGEAULT et M. TARDY , Bull. Soc. chim., 1966, p.324.

(22) P. HARTMAN et C.F. WOENSDREGT , Acta crystallogr., 1964, 17, 779.

(23) International tables for X-ray crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, 1952, Vol. 1.

(24) G. PANNETIER, J. GUENOT et J.M. MANOLI , Bull. Soc. chim. 1964, p.2832.

(25) G. PANNETIER, J.M. BREGEAULT, C. LECOUTURIER et G. DJEGA-MARIADASSOU, Bull. Soc. chim., 1964, p.3131.

(26) A.E. TUTTON , J. chem. Soc., 1893, 63, 343.

(27) L. HACKSPILL et A.P. KIEFFER , Ann. Chim., 1930, 14 (10), 227.

(28) N. DEMASSIEUX et B. FEDOROFF , C.R. Acad. Sci., 1937, 205, 457.

(29) R.M. CAVEN et T.C. MITCHELL , J. chem. Soc., 1924, 125, 1428.

(30) J.E. RICCI et J. FISCHER , J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 1443.

(31) G. RAY , Acta crystallogr., 1967, 22, 771.

(32) A. SCHREINEMACKERS , Z. Phys. Chem., 1910, 69, 557.

(33) J.C. TEDENAC et L. COT , C.R. Acad. Sci., 1970, 270, 1169.

(34) M. TARDY et G. PANNETIER , Bull. Soc. chim., 1968, p.3651.

(35) M. TARDY et G. PANNETIER , Bull. Soc. chim., 1967, p.1331.

(36) M. CARAPEZZA et L. RIVA DI SANSEVERINO , Miner. Petrogr. Acta , 1968, 14, 23.

(37) EPHRAIM et WAGNER , Ber., 1917, 50, 1088.

(38) R.M. CAVEN et J. FERGUSON , J. chem. Soc., 1922, 121, 1407 ; 1924, 125, 1307.

(39) B. BLEANEY, R.P. PENROSE et B.I. PLUMPTON , Proc. Roy. Soc.(London), 1949, A 198, 406.

(40) B. BLEANEY, K.D. BOWERS et D.J.E. INGRAM , Proc. Roy. Soc.(London), 1955, A 228, 147.

(41) P. BARRET , Bull. Soc. chim., 1958, 58, p.376.

(42) F. LAVANANT et P. BARRET , C.R. Acad. Sci., 1962, 255, 1122.

(43) G. PANNETIER, J. GUENOT et J.M. MANOLI , Bull. Soc. chim., 1964, p.2828.

(44) P. BARRET et R. THIARD , C.R. Acad. Sci., 1965, 260, 2823.

(45) G. CHARLOT , Quant. 4^{e} éd., Masson et Cie, Paris, 1961.

(46) R. BASTIAN , Anal. Chem., 1949, 21, 972.

(47) F.M. PEREL'MAN , Rubidium and Caesium, 1^{ere} édition, Pergamon Press, 1965, 94.

(48) W. GEILMANN et W. GEBAUHR , Z. anal. Chem., 1953, 139, 161.

(49) G. PANNETIER, J.M. BREGEAULT et J. GUENOT , Bull. Soc. chim., 1962, p.2158.

(50) G. PANNETIER, J.M. BREGEAULT, G. DJEGA-MARIADASSOU et M. GRANDON , Bull. Soc. chim., 1963, p.2616.

(51) M. TARDY, J.M. BREGEAULT et G. PANNETIER , Bull. Soc. chim., 1971, p.3935.

(52) C. AVINENS , Rev. Chim. min., 1964, 1, 197.

(53) G. PANNETIER, J. GUENOT et J.L. VALICON , Bull. Soc. chim., 1967, p.3070.
(54) J. GUENOT, J.M. MANOLI et J.M. BREGEAULT , Bull.Soc. chim., 1968, p.2666.
(55) W. SPRING , J. Chim. phys., 1904, 2, 498.
(56) L. COUTURE et N. RICHE , J. Phys. Rad., 1949, 10, 151.
(57) F.A. MILLER et C.H. WILKINS , Anal. Chem., 1952, 24, 1253.
(58) F.A. MILLER, A.L. CARLSON, F.F. BENTLEY et W.H. JONES , Spectrochim. Acta , 1960, 16, 135.
(59) MALLINCKRODT , SADTLER RESEARCH LABORATORIES, Inc. Spring Garden St. Philadelphia.
(60) L. COT , Rev. Chim. min., 1967, 4, 27.
(61) L. COT , Rev. Chim. min., 1969, 6, 1041.
(62) L. COT, S. PEYTAVIN et M. MAURIN , Rev. Chim. min., 1970, 7, 551.
(63) M. TUDO et J. TUDO , C.R. Acad. Sci. Paris, 1970, 271, 507.
(64) M. TUDO et J. TUDO , C.R. Acad. Sci. Paris, 1971, 272, 400.
(65) T. GRAHAM , Phil. Mag., 1834, 3, 4, 420, Mellor, 259.
(66) C. BRUNNER , Pogg. Ann., 1840, 50, 43 , Mellor, 259.
(67) J.F. PERSOZ , Ann. chim. Phys., 1849, 3, 25, 275.
(68) F. REINDEL , J. prakt. chem., 1867, 1, 100, 1.
(69) J.A. HEDVALL , Reaktions fåhrigkeit Fester Stoffe, Leipzig, 1938.
(70) J.A. HEDVALL , Kinekita i kataliz, 1962, 3, 3.
(71) BERNARD et JAFFRAY , C.R. Acad. Sci. Paris, 1954. 240, 1078.
(72) FISCHMEISTER , Monasth. Chem., 1962, 93, 420.
(73) R. MOREAU , Bull. Soc. Roy. Sci. Liège , 1963, 32, n°3-4, 252.
(74) G. PANNETIER et M. GAULTHIER , Bull. Soc. chim., 1966, p.1069.
(75) C. PALACHE , Am. Mineralogist , 1938, 23, 480.
(76) C. PALACHE , Am. Mineralogist , 1939, 24, 293.
(77) Y. RIQUIER , Métallurgie , 1968, 8, 163.
(78) K. OMORI et P.F. KERR , Geol. Soc. Amer. Bull., 1963, 74, 709.
(79) M. GROGER , Zeit. anorg. chem., 1906, 49, 196 ; 1908, 58, 412.
(80) P.P. CORD, P. COURTINE et G. PANNETIER , C.R. Acad. Sci. Paris , 1970, 270, 946.
(81) C. PALACHE et C.H. WARREN , Am. J. Sci., 1908, 26, 342 ; Zeit. Krist., 1908, 45, 528.
(82) I.M. RUMANOVA et G.F. VOLODINA , Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1958, 123, 78.
(83) E. DUBLER et H.R. OSWALD , J. Appl. Cryst., 1970, 3, 175.
(84) M. TARDY, J.M. BREGEAULT, J.M. MANOLI et G. PANNETIER , Bull. Soc. chim., 1970, p.1711.
(85) A.J.C. WILSON , Acta Crystallogr., 1949, 2, 318.

(86) M.J. BUERGER , Crystal Structure Analysis, 1ère édition , John Wiley and Sons, New-York, 1960, p.231.

(87) G.A. SIM , Acta Crystallogr., 1958, 11, 420.

(88) E.R. HOWELLS, D.C. PHILLIPS et D. ROGERS , Acta Crystallogr., 1950, 3, 210.

(89) G.N. RAMACHANDRAN et R. SRINIVASAN , Acta Crystallogr., 1959, 12, 410.

(90) S.C. ABRAHAMS , J. Appl. Cryst., 1972, 5, 143.

(91) D.T. CROMER et J.T. WABER , Acta Crystallogr., 1965, 18, 104.

(92) A.J. FREEMAN , Acta Crystallogr., 1959, 12, 261.

(93) W.R. BUSING, K.O. MARTIN et H.A. LEVY , A Fortran Crystallographic Function and Error program , Report ORNL - TM - 306, Oak Ridge National Laboratory, 1964.

(94) H.A. LEVY , Acta Crystallogr., 1956, 9, 679.

(95) W.J.A.M. PETERSE et J.H. PALM , Acta Crystallogr., 1966, 20, 147.

(96) W.H. BAUR , Acta Crystallogr., 1964, 17, 361.

(97) E.C. LINGAFELTER et H. MONTGOMERY , Proc. 8th International Conf. Coord. Chem. New-York, 1964, 5, 129.

(98) H. MONTGOMERY et E.C. LINGAFELTER , Acta Crystallogr., 1966, 20, 659.

(99) N.V. MANI et S. RAMASESHAN , Z. Kristallogr., 1961, 115, 97.

(100) L.E. ORGEL , An introduction to transition-metal chemistry ; Ligand-Field Theory , Methuen and Co LTD., London 1959.

(101) G. COCCO et F. MAZZI , Per. Miner., 1959, 28, 121.

(102) B. RAMA RAO , Acta Crystallogr., 1961, 14, 738.

(103) H. CID - DRESDNER , Zeit. Krist., 1965, 121, 87.

(104) A. DIJKSTRA , Acta Crystallogr., 1966, 20, 588.

(105) B. DUFFIN , Acta Crystallogr., 1968, 24, 396.

(106) G.E. BACON et N.A. CURRY , Proc. Roy. Soc. A., 1962, 266, 95.

(107) R.F. ZAHROBSKY et W.H. BAUR , Acta Crystallogr., 1968, B 24, 508.

(108) V.H.G. HEIDE et K. BOLL-DORNBERGER , Acta Crystallogr., 1955, 8, 425.

(109) G. GATTOW , Acta Crystallogr., 1958, 11, 377.

(110) K.K. KANNAN et M.A. VISWAMITRA , Z. für Kristallogr., 1965, 122, 161.

(111) R. CHIDAMBARAM, A. SEQUEIRA et S.K. SIKKA , J. Chem. phys., 1964, 41, 3616.

(112) International Tables for X-Ray Crystallography , Kynoch Press, Birmingham, England, 1962, Vol. III, p.258.

(113) H. PEZERAT , Thèse, Paris, 1967.

(114) De WOLFF , Techn. Phys. Dienst, Delft, Holland (ASTM 8-202)

(115)-R.E. RUNDLE et M. PARASOL , J. Chem. Phys., 1952, 20, 1487.
(116) R.C. LORD et R.E. MERRIFIELD , J. Chem. Phys., 1953, 21, 166.
(117) E.R. LIPPINCOTT et R. SCHROEDER , J. Chem. Phys., 1955, 23, 1099.
(118) G.C. PIMENTEL et A.L. McCLELLAN , The Hydrogen Bond (Freeman and Company, San Francisco), 1960, 85-89.
(119) G.C. PIMENTEL et C.H. SEDERHOLM , J. Chem. Phys., 1956, 24, 639.
(120) K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES et R.E. RUNDLE , J. Amer. Soc., 1955, 77, 6480.
(121) J.E. DEARDEN , Nature , 1965, 206, 1147.
(122) L.L. MERRITT et C. QUARE , Acta Crystallogr., 1954, 7, 650.
(123) A. RINGBOM , Les complexes en chimie analytique . Dunod.

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : DOCTORAT ES SCIENCES

THESE DE : PHYSIQUE

NOM : Mademoiselle TARDY

Prénoms : Monique

né le 9 janvier 1939 à PARIS 16ème Dépt : Seine

1ère THESE : "Etude de la décomposition thermique de sels doubles hydratés. Etude structurale de $KCu_2(OH)(SO_4)_2, H_2O$."

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

PRESIDENT : M. CAQUOT

EXAMINATEURS : M. LAFFITTE
M. LEFEBVRE
M. PANNETIER

Vu et Approuvé

PARIS, le 24 novembre 1972

Le Président

de l'Université de PARIS VI

Sc.3e c. 72-09